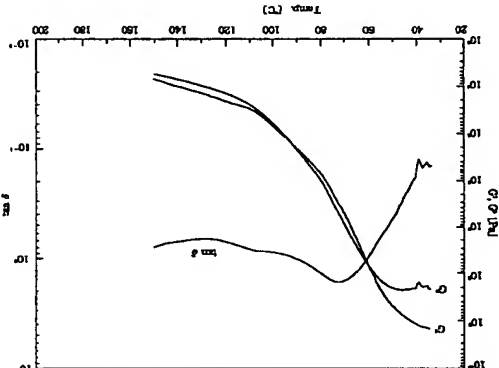


(51)Int. Cl. G 03 G 9/08 9/087	識別記号 FI G 03 G 9/08	3 2 5 3 8 4
審査請求 未請求 請求項の数42 O L (全 38 頁)		
(21)出願番号 特願平9-277160	(71)出願人 000001007 キヤノン株式会社 東京都大田区下丸子3丁目30番2号	
(22)出願日 平成9年(1997)10月9日	(72)発明者 松永 聡 東京都大田区下丸子3丁目30番2号キヤノ ン株式会社内	
(31)優先権主張番号 特願平8-288289	(72)発明者 道上 正 東京都大田区下丸子3丁目30番2号キヤノ ン株式会社内	
(32)優先日 平 8 (1996)10月9日	(72)発明者 大野 孝 東京都大田区下丸子3丁目30番2号キヤノ ン株式会社内	
(33)優先権主張国 日本 (JP)	(74)代理人 弁理士 丸島 徹一	

(54)【発明の名称】 静電荷像現像用トナー及び画像形成方法

(57) 【要約】  
【課題】 転写紙によらず低品定着性、高オフセット性、前プロセス性とともに良好である静電荷像現像用トナーを提供すること。  
【解決手段】 結着樹脂、着色剤及びワックスを含有している静電荷像現像用トナーは、(a)損失弾性率と貯蔵弾性率の比  $(G''/G' = \tan \delta)$  が1.0となる温度が5〜70℃の温度領域に存在し、そのときの弾性率が1.5×10<sup>8</sup>Pa以下であり、(c)貯蔵弾性率  $(G'_{40})$  と貯蔵弾性率  $(G'_{60})$  の比  $(G'_{40}/G'_{60})$  が1.5〜5.0であり、(d)貯蔵弾性率  $(G'_{50})$  と貯蔵弾性率  $(G'_{60})$  の比  $(G'_{50}/G'_{60})$  が3〜20であり、(e)貯蔵弾性率  $(G'_{70})$  と貯蔵弾性率  $(G'_{100})$  の比  $(G'_{70}/G'_{100})$  が50〜250であり、(f)貯蔵弾性率  $(G'_{110})$  と貯蔵弾性率  $(G'_{140})$  の比  $(G'_{110}/G'_{140})$  が2〜20である静電荷像現像用トナー。



(2) 【特許請求の範囲】  
【請求項1】 結着樹脂、着色剤及びワックスを含有している静電荷像現像用トナーにおいて、  
該トナーは、  
(a) 損失弾性率と貯蔵弾性率の比  $(G''/G' = \tan \delta)$  が1.0となる温度が5〜70℃の温度領域に存在し、かつ、そのときの弾性率が1.5×10<sup>8</sup>Pa以下であり、  
(b) 温度40℃における貯蔵弾性率  $(G'_{40})$  と温度50℃における貯蔵弾性率  $(G'_{50})$  の比  $(G'_{40}/G'_{50})$  が1.5〜5.0であり、  
(c) 貯蔵弾性率  $(G'_{50})$  と温度60℃における貯蔵弾性率  $(G'_{60})$  との比  $(G'_{50}/G'_{60})$  が3〜20であり、  
(d) 温度70℃における貯蔵弾性率  $(G'_{70})$  と温度100℃における貯蔵弾性率  $(G'_{100})$  の比  $(G'_{70}/G'_{100})$  が50〜250であり、  
(e) 温度110℃における貯蔵弾性率  $(G'_{110})$  と温度140℃における貯蔵弾性率  $(G'_{140})$  の比  $(G'_{110}/G'_{140})$  が2〜20であることを特徴とする静電荷像現像用トナー。  
【請求項2】 該トナーは、比  $(G''/G')$  が1.0となる温度が58〜68℃の温度領域に存在し、そのときの弾性率が1×10<sup>7</sup>Pa〜1.3×10<sup>8</sup>Paであることを特徴とする請求項1に記載の静電荷像現像用トナー。  
【請求項3】 該トナーは、比  $(G''/G')$  が1.0となる温度が59〜65℃の温度領域に存在し、そのときの弾性率が3×10<sup>7</sup>Pa〜1.0×10<sup>8</sup>Paであることを特徴とする請求項1に記載の静電荷像現像用トナー。  
【請求項4】 該トナーは、貯蔵弾性率  $(G'_{40})$  と貯蔵弾性率  $(G'_{50})$  との比  $(G'_{40}/G'_{50})$  が1.8〜4.0であることを特徴とする請求項1乃至3のいずれかに記載の静電荷像現像用トナー。  
【請求項5】 該トナーは、貯蔵弾性率  $(G'_{40})$  と貯蔵弾性率  $(G'_{50})$  との比  $(G'_{40}/G'_{50})$  が2.0〜3.5であることを特徴とする請求項1乃至3のいずれかに記載の静電荷像現像用トナー。  
【請求項6】 該トナーは、貯蔵弾性率  $(G'_{50})$  と貯蔵弾性率  $(G'_{60})$  との比  $(G'_{50}/G'_{60})$  が4〜15であることを特徴とする請求項1乃至5のいずれかに記載の静電荷像現像用トナー。  
【請求項7】 該トナーは、貯蔵弾性率  $(G'_{50})$  と貯蔵弾性率  $(G'_{60})$  との比  $(G'_{50}/G'_{60})$  が5〜10であることを特徴とする請求項1乃至5のいずれかに記載の静電荷像現像用トナー。  
【請求項8】 該トナーは、貯蔵弾性率  $(G'_{70})$  と貯蔵弾性率  $(G'_{100})$  との比  $(G'_{70}/G'_{100})$  が60〜240であることを特徴とする請求項1乃至7のいずれかに記載の静電荷像現像用トナー。  
【請求項9】 該トナーは、貯蔵弾性率  $(G'_{70})$  と貯蔵弾性率  $(G'_{100})$  との比  $(G'_{70}/G'_{100})$  が70〜220であることを特徴とする請求項1乃至7のいずれかに記載の静電荷像現像用トナー。  
【請求項10】 該トナーは、貯蔵弾性率  $(G'_{110})$  と貯蔵弾性率  $(G'_{140})$  との比  $(G'_{110}/G'_{140})$  が3〜15であることを特徴とする請求項1乃至9のいずれかに記載の静電荷像現像用トナー。  
【請求項11】 該トナーは、貯蔵弾性率  $(G'_{110})$  と貯蔵弾性率  $(G'_{140})$  との比  $(G'_{110}/G'_{140})$  が3〜15であることを特徴とする請求項1乃至9のいずれかに記載の静電荷像現像用トナー。  
【請求項12】 該結着樹脂は、芳香族ビニルモノマーユニット及び(メタ)アクリル酸エステルモノマーユニットを有するブロック共重合体を含有していることを特徴とする請求項1乃至11のいずれかに記載の静電荷像現像用トナー。  
【請求項13】 該ブロック共重合体は、全結着樹脂に対して10重量%以上、該結着樹脂に含有されていることを特徴とする請求項1乃至12のいずれかに記載の静電荷像現像用トナー。  
【請求項14】 該ブロック共重合体は、芳香族ビニルモノマー及び(メタ)アクリル酸エステルモノマーをバナーオキサイド基を分子内に2個以上有し、各々のバナーオキサイド基の間隔反応が10時間半減温度の差が5℃以上であるラジカル重合開始剤を用いて、重合反応温度を5℃以上ラジカル重合に合成されたものであることを特徴とする請求項1乃至13のいずれかに記載の静電荷像現像用トナー。  
【請求項15】 結着樹脂は、芳香族ビニルモノマー及び(メタ)アクリル酸エステルモノマーを下記化学式(1)、(2)、(3)又は(4)【外1】  

$$\text{R}_1-\text{O}-\text{O}-\text{C}(=\text{O})-\text{R}_2-\text{O}-\text{O}-\text{R}_3$$
(1)  

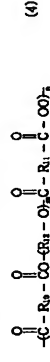
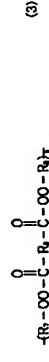
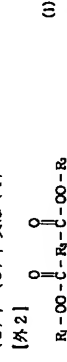
$$\text{R}_1-\text{O}-\text{O}-\text{R}_2-\text{O}-\text{O}-\text{R}_3$$
(2)  

$$\text{R}_1-\text{O}-\text{O}-\text{C}(=\text{O})-\text{R}_2-\text{O}-\text{O}-\text{R}_3$$
(3)  

$$\text{R}_1-\text{O}-\text{O}-\text{C}(=\text{O})-\text{R}_2-\text{O}-\text{O}-\text{C}(=\text{O})-\text{R}_3$$
(4)  
(式中、R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>、R<sub>3</sub>、R<sub>4</sub>、R<sub>5</sub>、R<sub>6</sub>、R<sub>7</sub>、R<sub>8</sub>、R<sub>9</sub>、R<sub>10</sub>、R<sub>11</sub>及びR<sub>12</sub>は、炭素数2〜30の直鎖、分岐または環状のアルキル基または炭素数6〜20のアリール基を示し、これらは同じであっても相互に異なってもよい、k、nは2〜50の整数を表わし、mは1〜20の整数を表わす。)で示されるラジカル重合開始剤を用いて、重合反応温度を5℃以上であるラジカル重合して合成された共重合体を含有しているこ

とを特徴とする請求項1乃至14のいずれかに記載の静電荷像現像用トナー。

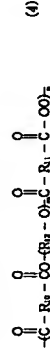
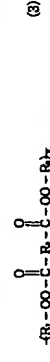
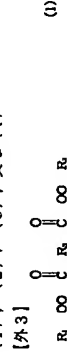
【請求項16】 炭結着剤は、(i)芳香族ビニルモノマー単位または芳香族ビニルモノマーと(メタ)アクリル酸エステルモノマーとを重量比で20:1~1:1で混合したモノマー混合物と、下記化学式(1)、(2)、(3)、又は(4)



【式中、R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>、R<sub>3</sub>、R<sub>4</sub>、R<sub>5</sub>、R<sub>6</sub>、R<sub>7</sub>、R<sub>8</sub>、R<sub>9</sub>、R<sub>10</sub>、R<sub>11</sub>及びR<sub>12</sub>は、炭素数2~30の直鎖、分岐または環状のアルキル基または炭素数6~20のアリール基を示し、これらは同じであっても異なるし、mは1~20の整数を表わす。】で表わされるラジカル重合開始剤を含むモノマー混合物を50~120℃で重合反応を行なう第1の重合反応工程；

(i) (メタ)アクリル酸エステルモノマー単位または芳香族ビニルモノマーと(メタ)アクリル酸エステルモノマーを重量比で1:20~1:1で混合したモノマー混合物を再度添加して第1の重合反応よりも5℃以上高い温度で重合を行なう第2の重合反応工程；を有する少なくとも2段階の異なる温度で重合反応工程を経て合成された共重合体を含有していることを特徴とする請求項1乃至14のいずれかに記載の静電荷像現像用トナー。

【請求項17】 炭結着剤は、(i) (メタ)アクリル酸エステルモノマー単位または芳香族ビニルモノマーと(メタ)アクリル酸エステルモノマーを重量比で1:20~1:1で混合したモノマー混合物と、下記化学式(1)、(2)、(3)、又は(4)



【式中、R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>、R<sub>3</sub>、R<sub>4</sub>、R<sub>5</sub>、R<sub>6</sub>、R<sub>7</sub>、R<sub>8</sub>、R<sub>9</sub>、R<sub>10</sub>、R<sub>11</sub>及びR<sub>12</sub>は、炭素数2~30の直鎖、分岐または環状のアルキル基または炭素数6~2

0であり、

(d) 温度70℃における貯蔵弾性率 (G' 70) と温度100℃における貯蔵弾性率 (G' 100) の比 (G' 70 / G' 100) が50~250であり、

(e) 温度110℃における貯蔵弾性率 (G' 110) と温度140℃における貯蔵弾性率 (G' 140) の比 (G' 110 / G' 140) が2~20であることを特徴とする画像形成方法。

【請求項22】 炭トナーは、比 (G' / G') が1.0となる温度が5~68℃の温度領域に存在し、その弾性率が1×10<sup>7</sup> Pa~1.3×10<sup>8</sup> Paであることを特徴とする請求項21に記載の画像形成方法。

【請求項23】 炭トナーは、比 (G' / G') が1.0となる温度が59~65℃の温度領域に存在し、その弾性率が3×10<sup>7</sup> Pa~1.0×10<sup>8</sup> Paであることを特徴とする請求項21に記載の画像形成方法。

【請求項24】 炭トナーは、貯蔵弾性率 (G' 40) と貯蔵弾性率 (G' 50) との比 (G' 40 / G' 50) が1.8~4.0であることを特徴とする請求項21乃至23のいずれかに記載の画像形成方法。

【請求項25】 炭トナーは、貯蔵弾性率 (G' 40) と貯蔵弾性率 (G' 50) との比 (G' 40 / G' 50) が2.0~3.5であることを特徴とする請求項21乃至23のいずれかに記載の画像形成方法。

【請求項26】 炭トナーは、貯蔵弾性率 (G' 50) と貯蔵弾性率 (G' 60) との比 (G' 50 / G' 60) が4~15であることを特徴とする請求項21乃至25のいずれかに記載の画像形成方法。

【請求項27】 炭トナーは、貯蔵弾性率 (G' 50) と貯蔵弾性率 (G' 60) との比 (G' 50 / G' 60) が5~10であることを特徴とする請求項21乃至25のいずれかに記載の画像形成方法。

【請求項28】 炭トナーは、貯蔵弾性率 (G' 70) と貯蔵弾性率 (G' 100) との比 (G' 70 / G' 100) が60~240であることを特徴とする請求項21乃至27のいずれかに記載の画像形成方法。

【請求項29】 炭トナーは、貯蔵弾性率 (G' 70) と貯蔵弾性率 (G' 100) との比 (G' 70 / G' 100) が70~220であることを特徴とする請求項21乃至27のいずれかに記載の画像形成方法。

【請求項30】 炭トナーは、貯蔵弾性率 (G' 110) と貯蔵弾性率 (G' 140) との比 (G' 110 / G' 140) が2.5~1.8であることを特徴とする請求項21乃至29のいずれかに記載の画像形成方法。

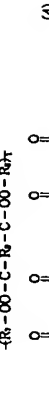
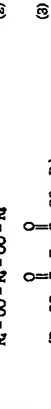
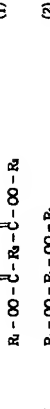
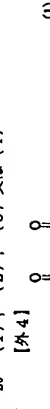
【請求項31】 炭トナーは、貯蔵弾性率 (G' 110) と貯蔵弾性率 (G' 140) との比 (G' 110 / G' 140) が3~1.5であることを特徴とする請求項21乃至29のいずれかに記載の画像形成方法。

【請求項32】 炭結着剤は、芳香族ビニルモノマーユニット及び(メタ)アクリル酸エステルモノマーユニットを有するブロック共重合体を含有していることを特徴とする請求項21乃至31のいずれかに記載の画像形成方法。

【請求項33】 炭ブロック共重合体は、全炭着剤中に於いて10重量%以上、炭結着剤中に含有されていることを特徴とする請求項21乃至32のいずれかに記載の画像形成方法。

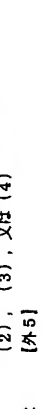
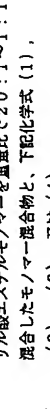
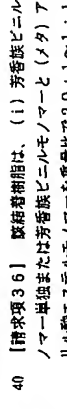
【請求項34】 炭ブロック共重合体は、芳香族ビニルモノマー及び(メタ)アクリル酸エステルモノマーをペーオキサイド基を分子内に2個以上有し、各々のペーオキサイド基の間隔区画が10時間半減温度の差が5℃以上であるラジカル重合開始剤を用いて、重合反応温度を5℃以上昇えてラジカル重合に合成されたものであることを特徴とする請求項21乃至33のいずれかに記載の画像形成方法。

【請求項35】 炭結着剤は、芳香族ビニルモノマー及び(メタ)アクリル酸エステルモノマーを下記化学式【外4】



【式中、R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>、R<sub>3</sub>、R<sub>4</sub>、R<sub>5</sub>、R<sub>6</sub>、R<sub>7</sub>、R<sub>8</sub>、R<sub>9</sub>、R<sub>10</sub>、R<sub>11</sub>及びR<sub>12</sub>は、炭素数2~30の直鎖、分岐または環状のアルキル基または炭素数6~20のアリール基を示し、これらは同じであっても異なるし、mは1~20の整数を表わす。】で示されるラジカル重合開始剤を用いて、重合反応温度を5℃以上昇えてラジカル重合に合成された共重合体を含有していることを特徴とする請求項21乃至34のいずれかに記載の画像形成方法。

【請求項36】 炭結着剤は、(i)芳香族ビニルモノマー単位または芳香族ビニルモノマーと(メタ)アクリル酸エステルモノマーを重量比で20:1~1:1で混合したモノマー混合物と、下記化学式(1)、(2)、(3)、又は(4)



【式中、R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>、R<sub>3</sub>、R<sub>4</sub>、R<sub>5</sub>、R<sub>6</sub>、R<sub>7</sub>、R<sub>8</sub>、R<sub>9</sub>、R<sub>10</sub>、R<sub>11</sub>及びR<sub>12</sub>は、炭素数2~30の直鎖、分岐または環状のアルキル基または炭素数6~20のアリール基を示し、これらは同じであっても異なるし、mは1~20の整数を表わす。】で示されるラジカル重合開始剤を用いて、重合反応温度を5℃以上昇えてラジカル重合に合成された共重合体を含有していることを特徴とする請求項21乃至34のいずれかに記載の画像形成方法。

を低下して温度 $55^{\circ}\text{C}$ 以上で重合反応する工程；からなる工程少なくとも2段階の異なる温度で重合反応する工程とする。合成された共重合体を含有していることを特徴とする。請求項21乃至34のいずれかに記載の画像形成方法。

【請求項38】 該樹脂は、2,500~50,000の数平均分子量(Mn)及び10,000~1,500,000の数平均分子量(Mw)を有していることを特徴とする請求項2乃至37のいずれかに記載の面形成方法。

【請求項39】 該トナーは、該トナーのT.H.F.可溶分のGPCによる分子重量分布において、分子量12,000~40,000の領域及び分子量50,000~120,000の領域にそれぞれピークを有していることと特徴とする請求項2乃至38のいずれかに記載の画像形成方法。

【請求項40】 膜トナーは、膜トナーのT<sub>H</sub>F可溶分のGPCによる分子重量分布において、分子量45,000以下の低分子重量域の面積(L)と分子量45,000を超える分子重量域の面積(H)との比が下記関係式(1)：(H)＝1：9～9.5～0.5を満たすことを特徴とする請求項1乃至39のいずれかに記載の画像形成方法。

**【請求項４１】** 駆動電増倍保持体は、電子写真用感光体にあっては、前記の第２層に形成された導電膜と、この導電膜上に設けられた複数の開口部を有する絶縁性被覆層とからなることを特徴とする請求項２乃至４０のいずれかに記載の方法。

【請求項42】 該加熱装置は、加熱ローラー及び加圧ローラーを有する加熱加圧ローラー定着装置であることを特徴とする請求項1乃至41のいずれかに記載の画像形成方法。

【發明の属する技術分野】本発明は、電子写真法、静電記録法、静電印刷法の如き画像形成方法に用いられる静電変現像用トナー及び該トナーを用いた画像形成方法に関する。

【0002】  
【従来の技術】電子写真法としては米国特許第2,297,691号明細書、特公昭42-23910号公報及び特公昭43-24748号公報に記載されている如く

多數の方法が知られている。一般には光導電性物質を利用し、種々の手段により感光体上に静電荷を形成し、之の如き静電荷材にトナー画像を転写した後、加熱、圧着により定着、加圧配列または溶和蒸気によりトナー画像を定着し、定着画像を得るものである。

【0003】上述の最終工程であるトナー画像を紙の如き配材材に定着する工程に関して種々の方法や装置が開発されているが、現在最も一般的な方法は熱ローラー又は帯熱フィルムを介した固定帯熱トナーによる圧着加熱方式である。

Q

[illegible][illegible][illegible]

【0007】この問題を解決する方法として、定着速度をアンカーリングさせる方法が、通常行われている。この場合には、定着部の圧力を上げ、配材がトナーをアブソーブする能力を高める程度下っている。ところが、最も上層の配材がトナー現象を防ぐことが出来ず、最上層の配材にトナーが堆積することになり、トナーにかかると、配材が非常に脆くなり、き裂が生じ、トナーが飛び出たりして、定着部の画質劣化を生ずるという。

【0008】高濃度着では、一般的には、急速定着の場  
合より溶解粘度の低いトナーを用い、加圧ローラーの接  
面温度を下げた状態で下げることににより、高温オフセッ  
トと染みつきを防止しつつ、トナー画像を  
定着している。しかし、このような溶解粘度の低いトナ－  
を急速定着に用いると、高温でオフセット現象が発生し  
やぶる。

【0009】定着において、低速から高速まで適用できる定着温度領域の広い、耐オフセット性にすぐれ、かつ、再生紙を含む多種多様な転写紙に対しても等しく良好な定着性を示すトナーが特許されている。

【0010】トナーの粒径化により、画像の解像力やトナーの付着性が向上する一方で、小粒径のトナーで形成したハーバーコート層の定着性が低下する。この現象は特に高速度印刷において顕著である。これは、ハーフトーン部分のトナーの付着量が少なく、記録材の凹部に収まらなかったトナー粒子は、加熱ローラーから与えられる熱が少なく、さらに定着圧力も、記録材の凸部によって、ハーフトーン部分の凹部から凹部へ移動する為にならざるからである。トナー層が薄いため、トナー粒子1個当りにかかるせん断力は、トナー層の厚い部分に比べて大きいものとなり、低画質の定着画像となってしまう。

【0011】特開平1-128071号公報には、ポリエステル樹脂を結着樹脂とし、95℃で特定の貯蔵粘性を有する電子写真現像用トナーが開示されているが、いまだ定着性及び雨オフセット性を改善する必要がある。

[illegible]

[0013] 特開平6-59504号公報には、特定の重合性をもつポリエスチル樹脂をバインダ樹脂とし、トナーが70〜120℃で特定の貯蔵融点を有し、130〜180℃で特定阻失率特性を示す静電荷像現用剤が使用可能と開示されている。しかしながら、70〜130℃の貯蔵融点範囲は狭く、130〜180℃の損失係数は大きく、耐付着性能も改善要望される。

[0014] 特開平7-024103号公報には、分子構造中に内塩化鈉を2個含有する重合開始剤を用いたトナーが、高分散性の高い、高付着性の薬液にできな

いたためにトナーの吸着定着性は改善されない。  
【0015】高分子論文集4巻(2)81~87ページには、ポリメタクリル酸ベンゾキシドを用いたフッ素系には、ポリメタクリル酸ベンゾキシドに関する報告があり、Polymer Journal, 24, 971 (1992)にmonomer 2個の重合体の合成を有するラジカル重合開始剤は分子内に2個の連鎖化物質を有するラジカル重合開始剤の反対称構造に関する報告がなされている。

【0015】小粒径の磁性トナーの磁性体の含有量が多  
い場合に定着性の問題が顕著である。レオロジーの観点  
からすれば、トナーに含有される着色剤の増加は貯蔵弾  
性率及び損失弾性率を増大する傾向にあり、使用する転

$$\begin{array}{ll}
 (1) & R-OO-\overset{\overset{O}{\parallel}}{C}-R-OO-R_2 \\
 (2) & R_2-OO-R_2-OO-R_2 \\
 (3) & \langle R_2-OO-\overset{\overset{O}{\parallel}}{C}-R-OO-R_2 \rangle_n \\
 (4) & \langle \overset{\overset{O}{\parallel}}{C}-R_2-OO-\overset{\overset{O}{\parallel}}{C}-R_2-O \rangle_n-\overset{\overset{O}{\parallel}}{C}-R_2-OO-\overset{\overset{O}{\parallel}}{C}-R_2
 \end{array}$$

式で、 $R_1, R_2, R_3, R_4, R_5, R_6, R_7, R_8, R_9, R_{10}, R_{11}$  及び  $R_{12}$  は、炭数 2~30 の直鎖、分岐または環状のアルキル基または炭数 6~20 のアリール基を示し、これらは同じであっても相互に異なるものを用いてもよい。 $k, n$  は 2~500 の整数を、 $m, l$  は 1~200 の整数を表す。) で表わされるラジカル重合開始剤と、主としてモノアミン系を 50~120℃の重合反応を行なうための重合反応工程;

(1) (1) (メタ) アクリル酸エステルモノマー単位または芳香族ビニルモノマーと (メタ) アクリル酸エステルモノマーを重量比で 1 : 20 ~ 1 : 1 で混合したモノマー混合物を重合添加して第 1 の重合反応により 5℃以上低い温度で重合添加する第 2 の重合反応工程；有る少なくとも 2 段階の異なる温度で重合化する工程を経て合成された共重合体を含有していることを特徴とする請求項 2 乃至 4 のいずれかに記載の画像形成材

【請求項37】 聚結樹精は、(i) (メタ) アクリル酸エステルモノマー単独または芳香族ビニルモノマーと(メタ) アクリル酸エステルモノマーを重量比で1:2.0~1:1で混合したモノマー混合物と、下記化学式(1)、(2)、(3)、又は(4)

[illegible]

(式)  $C, R_1, R_2, R_3, R_4, R_5, R_6, R_7, R_8, R_9, R_{10}, R_{11}$  及び  $R_{12}$  は、炭素数 2 ~ 30 の直鎖、分岐または環式のアルキル基または芳香族基 2 ~ 20 のアリール基を示し、これらは同じであつても相互に異なつていてもよい。k, n は 2 ~ 50 の整数を表わし、m は 1 ~ 20 の整数を表わす。) で表はされるラジカル重合開始剤を含むキナー組成物を 50 ~ 120℃ の重合反応する工程。

(ii) 芳香族ビニルモノマー単独または芳香族ビニルモノマーと(メタ)アクリル酸エステルモノマーを重量比で20:1~1:1で配合したモノマー混合物を重量

写紙によって顕著に定着性が低下する場合があり、改善を求められている。

【0017】特開平8-234480号公報（対応欧州特許出願公開E P-A 0718703）は、温度100℃における貯蔵弾性率（G' 100）及び温度60℃における貯蔵弾性率（G' 60）と温度70℃における貯蔵弾性率（G' 70）との比（G' 60/G' 70）を規定したトナーを提案している。

【0018】このトナーは、その粘着性的な特性から、定着時に定着器より一定量以上の熱量が供給される場合には迅速に溶融し、被画面上に固定、定着されるものである。また、前プロセス性に關しても、示差走査顕微鏡（DSC）により測定されるガラス転移温度（Tg）近傍での温度において十分に高い貯蔵弾性率を有するために、高温の環境に長時間放置されても凝集、変形することが少ないものであるから定着性と耐ブロッキング性に優れ、かつ寒冷時に電圧投入直後の下部ローラーが充分に加熱されない状態でも優れた定着性が得られるもの、記録材が厚みのある80g/m<sup>2</sup>の転写紙や120g/m<sup>2</sup>の転写紙に定着する場合にも、定着時に下部ローラー（加圧ローラー）周からの熱が記録材に奪われてしまうことから特に定着スピードが速い定着条件で定着した場合には、トナーに対して充分に熱が付与されなくなり、また、熱の付与も均一でなくするため、定着性が低下し、定着面像の画像温度が低くなる傾向にあり、さらに改良すべきを有している。

【0019】本発明が解決しようとする課題は、静電潜像保持性に保持されている静電潜像をトナーにより現像し、トナー画像を形成する現像工程、該トナー画像を記録材に転写する転写工程及び該記録材に加熱定着する定着工程、を有する手段により該記録材に加熱定着する定着工程、を有する画像形成方法において、該トナーは、結着樹脂、着色剤及びフックスを含有しており、該トナーは、（a）損失率と貯蔵弾性率の比（G' /G' = tan δ）が、

30

【0020】本発明の目的は、トナーの小型化及びこれに伴う着色剤（特に磁性体）の含有量が増大しても良好な定着性を示す静電潜像用トナー及び画像形成方法を提供することである。

【0021】本発明の目的は、再生紙を含めた多種多様な転写紙に対しても良好に定着し得る静電潜像用トナー及び画像形成方法を提供することである。

【0022】本発明の目的は、低速から高速写真機に至るまで、良好に対応し得、定着性が良好であり、かつ静オフセット性、耐ブロッキング性、流動性にすぐれた静電潜像用トナー及び画像形成方法を提供することである。

【0023】本発明の目的は、ハーフトーン部分においてもすぐれた定着性を示し、かつ、良画質の定着面像を得ることのできる静電潜像用トナー及び画像形成方法を提供することである。

【0024】本発明の目的は、低速から高速写真機に至るまで、カブリがなく、蒸発量の少ない画像が得られる静電潜像用トナー及び画像形成方法を提供することである。

ることが好ましい。

【0030】上記トナーは、比（G' /G' ）が1. 0となる温度が59〜65℃の温度領域に存在し、そのときの弾性率が3×10<sup>7</sup> Pa〜1. 0×10<sup>8</sup> Paであることが好ましい。

【0031】上記トナーは、貯蔵弾性率（G' 40）と貯蔵弾性率（G' 50）との比（G' 40/G' 50）が1. 8〜4. 0であることが好ましい。

【0032】上記トナーは、貯蔵弾性率（G' 40）と貯蔵弾性率（G' 50）との比（G' 40/G' 50）が2. 0〜3. 5であることが好ましい。

【0033】上記トナーは、貯蔵弾性率（G' 50）と貯蔵弾性率（G' 60）との比（G' 50/G' 60）が4〜1. 5であることが好ましい。

【0034】上記トナーは、貯蔵弾性率（G' 50）と貯蔵弾性率（G' 60）との比（G' 50/G' 60）が5〜1. 0であることが好ましい。

【0035】上記トナーは、貯蔵弾性率（G' 70）と貯蔵弾性率（G' 100）との比（G' 70/G' 100）が6. 0〜2. 4であることが好ましい。

【0036】上記トナーは、貯蔵弾性率（G' 70）と貯蔵弾性率（G' 100）との比（G' 70/G' 100）が7. 0〜2. 2であることが好ましい。

【0037】上記トナーは、貯蔵弾性率（G' 100）\*  
$$\frac{K_1 - 0.0 - 0.0 - K_2 - 0.0 - 0.0 - K_3}{K_4 - 0.0 - 0.0 - 0.0 - R_5 - R_6 - R_7 - R_8 - R_9 - R_{10} - R_{11} \text{ 及び } R_{12} \text{ は、炭素数 } 2 \sim 3 \text{ の直鎖、分岐または環状のアルキル基または炭素数 } 6 \sim 20 \text{ のアリール基を示し、これらは同じであっても相互に異なっている。k, n は } 2 \sim 5 \text{ の整数を表わす。}} \text{ 40}$$

【0038】上記トナーは、芳香族ビニルモノマー、芳香族ビニルモノマーと（メタ）アクリル酸エステルモノマーを下記化学式（1）、（2）、（3）又は（4）  
$$\text{[0043] 〔外7〕}$$

【0039】上記トナーは、芳香族ビニルモノマー、芳香族ビニルモノマーと（メタ）アクリル酸エステルモノマーを下記化学式（1）、（2）、（3）又は（4）  
$$\text{[0044] 〔外8〕}$$

【0040】上記トナーは、芳香族ビニルモノマー、芳香族ビニルモノマーと（メタ）アクリル酸エステルモノマーを下記化学式（1）、（2）、（3）又は（4）  
$$\text{[0045] 〔外8〕}$$

\*と貯蔵弾性率（G' 140）との比（G' 110/G' 140）が2. 5〜1. 8であることが好ましい。

【0038】上記トナーは、貯蔵弾性率（G' 110）と貯蔵弾性率（G' 140）との比（G' 110/G' 140）が3〜1. 5であることが好ましい。

【0039】上記トナーは、芳香族ビニルモノマー、芳香族ビニルモノマーと（メタ）アクリル酸エステルモノマーを下記化学式（1）、（2）、（3）又は（4）  
$$\text{[0043] 〔外7〕}$$

【0040】上記トナーは、芳香族ビニルモノマー、芳香族ビニルモノマーと（メタ）アクリル酸エステルモノマーを下記化学式（1）、（2）、（3）又は（4）  
$$\text{[0044] 〔外8〕}$$

【0041】上記トナーは、芳香族ビニルモノマー、芳香族ビニルモノマーと（メタ）アクリル酸エステルモノマーを下記化学式（1）、（2）、（3）又は（4）  
$$\text{[0045] 〔外8〕}$$

【0042】上記トナーは、芳香族ビニルモノマー、芳香族ビニルモノマーと（メタ）アクリル酸エステルモノマーを下記化学式（1）、（2）、（3）又は（4）  
$$\text{[0046] 〔外8〕}$$

【0043】上記トナーは、芳香族ビニルモノマー、芳香族ビニルモノマーと（メタ）アクリル酸エステルモノマーを下記化学式（1）、（2）、（3）又は（4）  
$$\text{[0047] 〔外8〕}$$

【0044】上記トナーは、芳香族ビニルモノマー、芳香族ビニルモノマーと（メタ）アクリル酸エステルモノマーを下記化学式（1）、（2）、（3）又は（4）  
$$\text{[0048] 〔外8〕}$$

【0045】上記トナーは、芳香族ビニルモノマー、芳香族ビニルモノマーと（メタ）アクリル酸エステルモノマーを下記化学式（1）、（2）、（3）又は（4）  
$$\text{[0049] 〔外8〕}$$

【0046】上記トナーは、芳香族ビニルモノマー、芳香族ビニルモノマーと（メタ）アクリル酸エステルモノマーを下記化学式（1）、（2）、（3）又は（4）  
$$\text{[0050] 〔外8〕}$$

【0047】上記トナーは、芳香族ビニルモノマー、芳香族ビニルモノマーと（メタ）アクリル酸エステルモノマーを下記化学式（1）、（2）、（3）又は（4）  
$$\text{[0051] 〔外8〕}$$

【0048】上記トナーは、芳香族ビニルモノマー、芳香族ビニルモノマーと（メタ）アクリル酸エステルモノマーを下記化学式（1）、（2）、（3）又は（4）  
$$\text{[0052] 〔外8〕}$$

【0049】上記トナーは、芳香族ビニルモノマー、芳香族ビニルモノマーと（メタ）アクリル酸エステルモノマーを下記化学式（1）、（2）、（3）又は（4）  
$$\text{[0053] 〔外8〕}$$

【0050】上記トナーは、芳香族ビニルモノマー、芳香族ビニルモノマーと（メタ）アクリル酸エステルモノマーを下記化学式（1）、（2）、（3）又は（4）  
$$\text{[0054] 〔外8〕}$$

【0051】上記トナーは、芳香族ビニルモノマー、芳香族ビニルモノマーと（メタ）アクリル酸エステルモノマーを下記化学式（1）、（2）、（3）又は（4）  
$$\text{[0055] 〔外8〕}$$

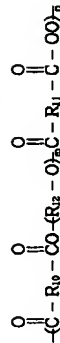
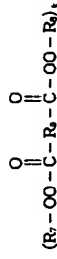
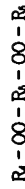
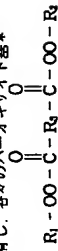
【0052】上記トナーは、芳香族ビニルモノマー、芳香族ビニルモノマーと（メタ）アクリル酸エステルモノマーを下記化学式（1）、（2）、（3）又は（4）  
$$\text{[0056] 〔外8〕}$$



トのみによって構成されるブロックとを有するブロック共重合体。

[0069] (iv) 芳香族ビニルモノマーユニット及び (v) アクリル酸エステルモノマーユニットによって構成されるブロックと芳香族ビニルモノマーユニット及び (vi) アクリル酸エステルモノマーユニットによって構成されるブロックとを有するブロック共重合体。

[0070] 上記のような芳香族ビニル (メタ) アクリル酸エステルブロック共重合体、芳香族ビニルモノマーと (メタ) アクリル酸エステルモノマーをバーオキサイド基を分子内に2個以上有し、各々のバーオキサイド基\*



[式中、 $R_1, R_2, R_3, R_4, R_5, R_6, R_7, R_8, R_9, R_{10}, R_{11}$ 及び $R_{12}$ は、炭素数2～30の直鎖状、分岐状または環状のアルキル基、または炭素数6～20のアリール基を示し、これらは同じであつても相互に異なつていてもよく、 $k$ 及び $n$ は2～50の整数を被わし、 $m$ は1～200の整数を被わす。]

[0073] 化学式 (1) で表わされるラジカル重合開始剤としては、例えば以下の例示化合物 (1-1) ～ (1-4) を挙げることができる。

[0074]  
[外11]

\*の調製反応が短る10時間半減期温度の差が5℃以上、好ましくは7℃以上、さらに好ましくは10℃以上であるラジカル重合開始剤を用いて重合温度差も5℃以上、好ましくは7℃以上、さらに好ましくは10℃以上であるラジカル重合して合成することが可能である。

[0071] このようなバーオキサイド基を2個以上有するラジカル重合開始剤としては、下記化学式 (1) ～ (4) で表わされるものが挙げられる。

[0072]

[外10]

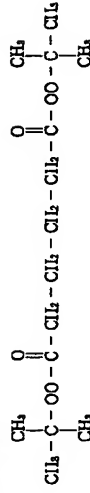
(1)

(2)

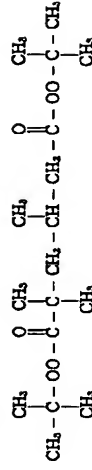
(3)

(4)

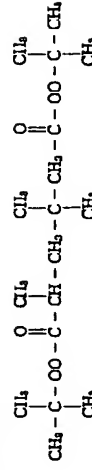
例示化合物 (1-1)



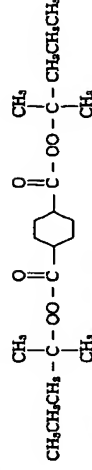
例示化合物 (1-2)



例示化合物 (1-3)



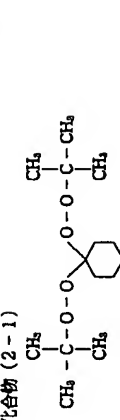
例示化合物 (1-4)



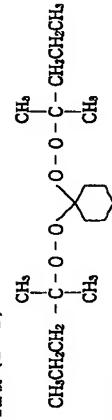
[0075] 化学式 (2) で表わされるラジカル重合開始剤としては、例えば以下の例示化合物 (2-1) ～ (2-7) を挙げることができる。

[外12]

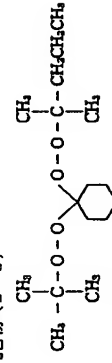
23 例示化合物 (2-1)



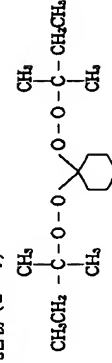
例示化合物 (2-2)



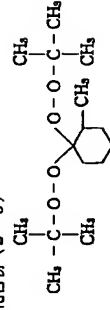
例示化合物 (2-3)



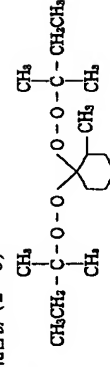
例示化合物 (2-4)



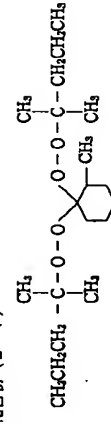
例示化合物 (2-5)



例示化合物 (2-6)



例示化合物 (2-7)



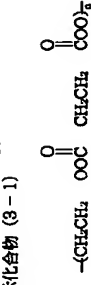
【0077】化学式 (3) で表わされるラジカル重合開始剤として、例えば以下の例示化合物 (3-1) ~

(3-5) を挙げることができる。

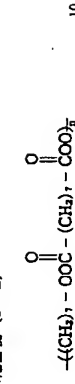
【0078】

【外13】

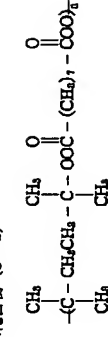
25 例示化合物 (3-1)



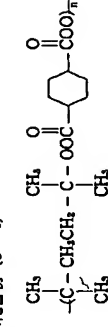
例示化合物 (3-2)



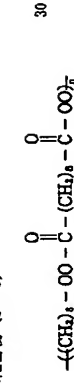
例示化合物 (3-3)



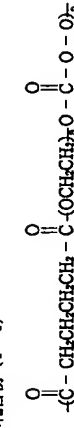
例示化合物 (3-4)



例示化合物 (3-5)



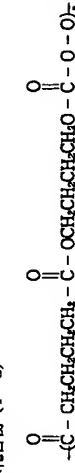
例示化合物 (4-1)



例示化合物 (4-2)



例示化合物 (4-3)



【0081】化学式 (1) ~ (4) で表わされるラジカル重合開始剤 (以下、本発明に係る重合開始剤とする)

【0079】化学式 (4) で表わされるラジカル重合開始剤としては、例えば以下の例示化合物 (4-1) ~ (4-3) を挙げることができる。

【0080】

【外14】



を用いて重合体を製造するにあたっては、全モノマー100重量部に対して0.01~10重量部使用することができ、

【0082】化学式(1)～(4)で表わされる重合開始剤は、2種以上併用することができるし、或いは、以下に挙げるラジカル重合開始剤と併用することもでき

る。  
〔0083〕化学式(1)～(4)で表わされる重合開始剤と併用することができるラジカル重合開始剤として

[illegible][illegible][illegible]

クナイルパーオキサイド、デカニルパーオキサイド、ラウリルパーオキサイド、3, 5, 5-トリメチルヘキサニルパーオキサイド、ペンゾイルパーオキサイド、m-トリオイルパーオキサイド、ジ-イソプロピ

[illegible]

「ア、エ、イ、オ、ウ」の五音は、  
「ア、エ、イ、オ、ウ」の五音は、  
「ア、エ、イ、オ、ウ」の五音は、  
「ア、エ、イ、オ、ウ」の五音は、  
「ア、エ、イ、オ、ウ」の五音は、

ノエト、ジューズ、ブチルパーオキシヘキサハイドロテ  
レフタレート、ジューズ、ブチルパーオキシセレートが  
あげられる。

【0084】これらの重合開始剤で好ましく用いられるものとしては、ペンゾルバーオキシド、パレレート、ジクミルパーオキシド、 $\alpha$ ,  $\alpha'$ -ビス(tert-ブチルメルバーオキシジノプロピル)ペンゼン、tert-ブチルメルバーオキシジノプロピルペンゼン、ジtert-ブチルメルバーオキシジメチルベンゼン、ジtert-ブチルメルバーオキシジフェニルエーテル、ジtert-ブチルメルバーオキシジフェニルエーテルの如き有機過酸化化合物、アゾビスイソプロピロニトリル、アゾビスアミナベンゼンの如きアゾ基及びジアリル化合物が利用出来る。

【0085】本発明に示される重合開始剤はパーオキサイド基を分子内に2個以上有するものであり、各々のパーオキサイド基の間の距離が約10時間半減期温度（以下、反応温度とする）で置換した場合に、第1のパーオキサイド基の反応速度（以下、反応速度1とする）と第2のパーオキサイド基の反応速度（以下、反応速度2とする）が5%以上の相違となるものであり、好ましくは2%以上である。

しくは70℃以上、更に好ましくは100℃以上となる場合である。温度差が5℃未満となる場合に生成する重合体が異質的にランダム共重合体となり、本発明のトナーの含有率が所定不純物含量を示すことが図解となる。

〔0088〕本発明に係る重合開始剤を用いて重合体を製造するにあたっては次の2方法により行うことができる。

【0087】1) 芳香族ビニルモノマー単独または芳香族ビニルモノマーと(メタ)アクリル酸エステルモノマーを重量比で20:1~1:1で混合したモノマー組成物と、本発明に係る重合開始剤を混合し、反応温度1を基型にして±20℃の任意の反応温度で重合し、次に(メタ)アクリル酸エステルモノマー単独または(メ

タ) アクリル酸エステルモノマーと芳香族ビニルモノマーを重量比で 20:1~1:1 で混合したモノマー組成物を添加し、第 1 段階の反応温度より 5℃ 以上高い温度で重合する。

[0088] 2) (メタ)アクリル酸エステルモノマーと芳香族異性体は、(メタ)アクリル酸エステルモノマーと芳香族ヒニルモノマーを重量比で $20 : 1 \sim 1$ :1で混合したモノマー組成物と、本発明に係る重合開始剤を混合し、反応温度1を基準にして $\pm 20^\circ\text{C}$ の任意の反応温度で重合し、次に芳香族ヒニルモノマー単独または他の芳香族ヒニルモノマーとの混合物を用いて、芳香族ヒニルモノマーと芳香族ヒニルモノマーを重量比で $20 : 1 \sim 1$ :1で混合したモノマー組成物を重合させる。

を重合させるモノマー組成物を重量比で20:1~1:1にて混合したモノマー組成物を重合し、第1段階の反応温度より5℃以上高い温度で重合する。

【0090】本発明のトナーの結着樹脂のガラス転移温度は40～80℃、好ましくは、45～80℃、さらに好ましくは55～70℃であることが良い。トナーの結

着樹脂の軟平均分子量 (Mn) は、500~50,000 であることが好ましく、より好ましくは、3,000~20,000 であることが良い。トナーの接着樹脂の軟平均分子量 (Mw) は、10,000~1,500,000 であることが好ましく、より好ましくは、25,000~1,250,000 である。

【0091】トナーの結着樹脂のガラス転移温度が40℃未満の場合には、トナーの低温度着性は若干改良されるもの、耐ブロッキング性が悪化し好ましくなく、80℃でを超える場合には、トナーの低温度着性が著しく悪化する場合があります。

【0092】トナーの結着剤中の数平均分子量 ( $M_n$ ) が 25000 未満の場合、又は重塩平均分子量 ( $M_w$ ) が 10000 未満の場合には、いずれも酢酸ブテン酸性及び/又は脂肪酸キレキゲン性樹脂化する場合が好ましくなく、数平均分子量 ( $M_n$ ) が 50000 以上ある場合、又は重塩平均分子量 ( $M_w$ ) が 150000 を超える場合には、いずれも低粘度特性が損なわれる場合がある (実施例 1、2、3、4、5、6、7、8、9、10、11、12、13、14、15、16、17、18、19、20、21、22、23、24、25、26、27、28、29、30、31、32、33、34、35、36、37、38、39、40、41、42、43、44、45、46、47、48、49、50、51、52、53、54、55、56、57、58、59、60、61、62、63、64、65、66、67、68、69、70、71、72、73、74、75、76、77、78、79、80、81、82、83、84、85、86、87、88、89、90、91、92、93、94、95、96、97、98、99、100、101、102、103、104、105、106、107、108、109、110、111、112、113、114、115、116、117、118、119、120、121、122、123、124、125、126、127、128、129、130、131、132、133、134、135、136、137、138、139、140、141、142、143、144、145、146、147、148、149、150、151、152、153、154、155、156、157、158、159、160、161、162、163、164、165、166、167、168、169、170、171、172、173、174、175、176、177、178、179、180、181、182、183、184、185、186、187、188、189、190、191、192、193、194、195、196、197、198、199、200、201、202、203、204、205、206、207、208、209、210、211、212、213、214、215、216、217、218、219、220、221、222、223、224、225、226、227、228、229、230、231、232、233、234、235、236、237、238、239、240、241、242、243、244、245、246、247、248、249、250、251、252、253、254、255、256、257、258、259、260、261、262、263、264、265、266、267、268、269、270、271、272、273、274、275、276、277、278、279、280、281、282、283、284、285、286、287、288、289、290、291、292、293、294、295、296、297、298、299、300、301、302、303、304、305、306、307、308、309、310、311、312、313、314、315、316、317、318、319、320、321、322、323、324、325、326、327、328、329、330、331、332、333、334、335、336、337、338、339、340、341、342、343、344、345、346、347、348、349、350、351、352、353、354、355、356、357、358、359、360、361、362、363、364、365、366、367、368、369、370、371、372、373、374、375、376、377、378、379、380、381、382、383、384、385、386、387、388、389、390、391、392、393、394、395、396、397、398、399、400、401、402、403、404、405、406、407、408、409、410、411、412、413、414、415、416、417、418、419、420、421、422、423、424、425、426、427、428、429、430、431、432、433、434、435、436、437、438、439、440、441、442、443、444、445、446、447、448、449、450、451、452、453、454、455、456、457、458、459、460、461、462、463、464、465、466、467、468、469、470、471、472、473、474、475、476、477、478、479、480、481、482、483、484、485、486、487、488、489、490、491、492、493、494、495、496、497、498、499、500、501、502、503、504、505、506、507、508、509、510、511、512、513、514、515、516、517、518、519、520、521、522、523、524、525、526、527、528、529、530、531、532、533、534、535、536、537、538、539、540、541、542、543、544、545、546、547、548、549、550、551、552、553、554、555、556、557、558、559、560、561、562、563、564、565、566、567、568、569、570、571、572、573、574、575、576、577、578、579、580、581、582、583、584、585、586、587、588、589、590、591、592、593、594、595、596、597、598、599、600、601、602、603、604、605、606、607、608、609、610、611、612、613、614、615、616、617、618、619、620、621、622、623、624、625、626、627、628、629、630、631、632、633、634、635、636、637、638、639、640、641、642、643、644、645、646、647、648、649、650、651、652、653、654、655、656、657、658、659、660、661、662、663、664、665、666、667、668、669、670、671、672、673、674、675、676、677、678、679、680、681、682、683、684、685、686、687、688、689、690、691、692、693、694、695、696、697、698、699、700、701、702、703、704、705、706、707、708、709、710、711、712、713、714、715、716、717、718、719、720、721、722、723、724、725、726、727、728、729、730、731、732、733、734、735、736、737、738、739、740、741、742、743、744、745、746、747、748、749、750、751、752、753、754、755、756、757、758、759、760、761、762、763、764、765、766、767、768、769、770、771、772、773、774、775、776、777、778、779、780、781、782、783、784、785、786、787、788、789、790、791、792、793、794、795、796、797、798、799、800、801、802、803、804、805、806、807、808、809、810、811、812、813、814、815、816、817、818、819、820、821、822、823、824、825、826、827、828、829、830、831、832、833、834、835、836、837、838、839、840、841、842、843、844、845、846、847、848、849、850、851、852、853、854、855、856、857、858、859、860、861、862、863、864、865、866、867、868、869、870、871、872、873、874、875、876、877、878、879、880、881、882、883、884、885、886、887、888、889、890、891、892、893、894、895、896、897、898、899、900、901、902、903、904、905、906、907、908、909、910、911、912、913、914、915、916、917、918、919、920、921、922、923、924、925、926、927、928、929、930、931、932、933、934、935、936、937、938、939、940、941、942、943、944、945、946、947、948、949、950、951、952、953、954、955、956、957、958、959、960、961、962、963、964、965、966、967、968、969、970、971、972、973、974、975、976、977、978、979、980、981、982、983、984、985、986、987、988、989、990、991、992、993、994、995、996、997、998、999、1000、1001、1002、1003、1004、1005、1006、1007、1008、1009、1010、1011、

【0093】トナーをテトラヒドロフランに溶解し、その方が好ましい。

35, 000の低分子量領域、及び分子量50, 000～1, 200, 000, 好ましくは80, 000～1, 100, 000, より好ましくは100, 000～1, 000, 000の高分子量領域にそれぞれピークを有していることが好ましい。特に分子量2, 000～40, 000の領域に存在するピークがメインピークであることが好ましい。

【0094】トナーのT/HF可溶分のGPCによる分子重量分布において、分子量12,000~40,000のもの、低分子量領域にピークが存在するもの、分子量0、1,200,000の高分子量領域にピークが存在せず、分子量40,000より大きく50,000未満の領域にピークが存在する場合には、低密度特性は改善される可能性があるものの、耐オフセット性が低下する傾向があり好ましくなく、分子量12,000以下の

40、分子重さの低い地方で塩化銅に溶けやすい。分子重さ 50,000~1,200,000 の高分子量領域にピークが存在せず、分子量 1,200,000 を超える領域に存在する場合には、酢酸セリット性には、良好な可能性があるもの、低温定容性が悪化する傾向があり好ましくない。

【0095】トナーのTHF可溶分のGPCによる分子  
量分布において、分子量50,000~1,200,0  
00の高分子量領域にピークが存在するもの、分子量  
12,000~40,000の低分子量領域にピークが  
存在せず、分子量12,000未満の領域にピークが存

存在する場合には、低温度定着性は若干改良されることが可能であると推察される。両プロパグーション系、両オプセリット系とも、分子重50,000以下となる場合があり好ましくなく、分子重50,000以上となる場合にも、分子重12,000~40,000の範囲にピークが存在するもの、分子重12,000~40,000の範囲にピークが存在せず、分子重40,000より大きく50,000未満の範囲にピークが存在する場合には、両オプセリット系は改良される可能性はあるもの、低温度定着性が損なわれる場合があまりよくない。

【0096】トナーのTHERM可溶分のGPCによる分子重分布において、ピーク12,000~40,000のもの、低分子重量領域のみにピークが存在する場合には、両オプセリット系で著しく損なわれる場合があり好ましくなく、セリット系では分子重50,000~120,000の分子重量領域のみにピークが存在する場合には、定着性は損なわれ

【0097】本発明において、トナーのT<sub>1</sub>H<sub>1</sub>を可溶分の重量百分率が好ましい。トナーのT<sub>1</sub>H<sub>1</sub>をGPCによる分子重量分布測定において、分子量5,000以下の低分子量領域の面積(1)と、分子量45,000より大きい高分子量領域の面積(2)との比が(1):(2)=(H<sub>1</sub>):(H<sub>2</sub>)=1:9~9.5:0.5、好ましくは(1):(2)=9:1、より好ましくは3:7~8.5:1.5の範囲にあることが好ましい。

(L)が、5に対して、高分分子量領域(H)が9である場合には、両オセチン性が向上するもの、低分子量領域(L)が、9に対して、高分分子量領域(H)が0.5である場合には、低温度安定性や乾燥安定性がよく、米糠の場合には、低温度安定性は中程度とされる可能性がある。また、(L)が、9に対して、高分分子量領域(H)が0.5である場合には、両オセチン性、前プロッキング性ともに向上すると思われる。

【0099】本発明に係る重合開始剤を用いて製造された芳香族ビニール（メタ）アクリル酸エステルプロポック重合体の成分は、重合平均分子量（ $M_w$ ）が20000～200万であり、数平均分子量（ $M_n$ ）が25000～100万であり、 $M_w/M_n$ が1.00以下であることが良く、好ましくは $M_w$ が1万～120万であり、 $M_n$ が5000～70万であり、 $M_w/M_n$ が7.0以下であり、更に好ましくは $M_w$ が1万5000～70万であり、 $M_n$ が7000～50万であり、 $M_w/M_n$ が1.5～4.0であることが良い。

[illegible]

【0101】本発明に係る重合開始剤で製造される重合体は、溶液重合法、塊状重合法、懸濁重合法及び乳化重合





ワックス成分は300～2,000の重量平均分子量を有することが好ましく、より好ましくは350～1,800である。低融点ワックス成分の $M_w/M_n$ は2.8以下、好ましくは2.3以下であるのが良い。高融点ワックス成分は1,000～25,000の重量平均分子量を有し、好ましくは1,500～20,000、さらに好ましくは2,000～180,000であるのが良い。高融点ワックス成分の $M_w/M_n$ は2.0以下、好ましくは1.5以下であるのが良い。これら条件を満足しているワックスは、本発明の重合体を結着樹脂として含有するトナーの低湿潤着性、耐プロッキング性及び耐オフセット性、をより向上させることができる。

[0126] 本発明において好ましく用いられる低融点ワックス成分と高融点ワックス成分の組合せとしては、例えば以下に挙げる組合せがある。

[0127] (1) 低融点炭化水素ワックス成分と高融点ワックス成分の組合せ：低融点炭化水素ワックス成分は分岐の少ない長鎖アルキル基を有し、融点が70～90℃であり、重量平均分子量が400～1,500であり、 $M_w/M_n$ が1.5～2であるのが良い。

[0128] 高融点ワックス成分は分岐の少ない長鎖アルキル基を有する炭化水素ワックスまたはポリエチレン・プロピレン共重合体であり、融点が120～160℃であり、重量平均分子量が1,500～20,000であり、 $M_w/M_n$ が2～15であるのが良い。

[0129] (2) 低融点炭化水素ワックス成分と高融点炭化水素ワックス成分の組合せ：低融点ワックス成分は、上記(1)で示した低融点炭化水素ワックス成分と同様のものを使用する。

[0130] 高融点炭化水素ワックス成分は分岐の少ない長鎖アルキル基を有し、末端もしくは分子内の一部に水素原子以外の置換基を有し、置換基としては水酸基及び/またはカルボキシル基であり、置換基を有するアルキル成分が全ワックス中の50重量%以上含有されるのが良い。さらに高融点炭化水素ワックス成分は、融点が120～150℃であり、重量平均分子量が1,000～10,000であり、 $M_w/M_n$ が1.5～2.5であるのが良い。

[0131] (3) 低融点置換アルキルワックス成分と高融点ワックス成分の組合せ：低融点置換アルキルワックス成分は分岐の少ない長鎖アルキル基を有し、末端もしくは分子内の一部に水素原子以外の置換基を有し、置換基は水酸基及び/またはカルボキシル基であり、置換基を有するアルキル成分が全ワックス中の40重量%以上含有されるのが良い。さらに、低融点置換アルキルワックス成分は80～115℃であり、重量平均分子量が400～1,500であり、 $M_w/M_n$ が1.5～2.5であるのが良い。

[0132] 高融点ワックス成分は、前記(1)で示した高融点ワックスと同様のものを使用できる。

せ、さらに、トナー粒子からの遊離ワックス粒子の量を低下させることが可能である。

[0121] 本発明において、好ましく用いられる低融点ワックス成分としては、分岐の少ない長鎖アルキル基を有する炭化水素ワックスが挙げられる。具体的には、アルキレンを高圧でラジカル重合あるいは低圧でチーグラー触媒で重合した低分子量のアルキレンポリマーワックス；高分子量のアルキレンポリマーを部分分解して得られるアルキレンポリワックス；一酸化炭素及び水素からなる合成ガスからアーク法により得られるポリマーレンの炭化水素の蒸留残分から、あるいはこれら水を蒸留して得られる合成炭化水素ワックスがよい。更に、プレス露汗法、溶剤法、真空露留の利用や分別結晶方式により炭化水素ワックスを分別を行ったものにより好ましく用いられる。単体としての炭化水素は、金属炭化物系触媒（多くは2種以上の多元素）を使用した、一酸化炭素と水素の反応によって合成されるポリメチレンワックスが挙げられる。さらに、例えばジントール法、ヒドロコル法（溶剤触媒法）使用、あるいはワックス状炭化水素が多く得られるアーク法（固相触媒法を使用）により得られるワックスが挙げられる。

[0122] 上記長鎖アルキル基は末端の一部が水酸基及び/または炭酸基（例えばカルボキシル、炭酸、エステル基、エトキシ基、スルホ基等）で置換されている。長鎖アルキル基は例えば、次の製造法により得られる。エチレンをチーグラー触媒を用いて重合し重合終了後、酸として、触媒金属とポリエチレンとのアルコキシドを生成する。その後、加水分解することにより、長鎖アルキルアルコールを得る。このようにして得られた長鎖アルキルアルコールは、分岐が少なくてもよく、さらに分子量分布がシャープであり、本発明の目的に合ったものである。

[0123] 本発明において好ましく用いられる高融点ワックス成分としては、分岐の少ないより長鎖のアルキル基を有する炭化水素ワックス及びエチレン・プロピレン共重合体が挙げられる。具体的には、例えばアルキレンを高圧でラジカル重合あるいは低圧でチーグラー触媒で重合した低分子量のアルキレンポリマーワックス；高分子量のアルキレンポリマーを部分分解して得られるアルキレンポリワックス；一酸化炭素及び水素からなる合成ガスからアーク法により得られるポリメチレンの炭化水素の蒸留残分から、あるいはこれら水を蒸留して得られる合成炭化水素ワックスがよい。

[0124] 上記長鎖アルキル基は末端の一部が水酸基及び/または炭酸基（例えばカルボキシル、炭酸、エステル基、エトキシ基、スルホ基等）で置換されている。また、エチレン（メタ）アクリル酸（エステル）、無水マレイン酸等と共重合体を形成してもよい。

[0125] 本発明において好ましく用いられる低融点

を用いてもよい。荷電制御剤は、結着樹脂100重量部当り0.1～10重量部、好ましくは0.1～5重量部使用するのが好ましい。

[0140] 荷電制御剤としては、以下のものが挙げられる。

[0141] 例えは有機金属錯体、キレート化合物、有機金属塩が挙げられる。具体的には、モノアゾ金属錯体；芳香族ヒドロキシカルボキシ酸、芳香族ジカルボ酸；芳香族の金属錯体又は金属塩が挙げられる。他には、芳香族の金属錯体又は金属塩、芳香族モノ及びポリカルボン酸及びその無水物、そのエステル類；ビスフェノールのフェノール誘導体類が挙げられる。

[0142] 本発明のトナーを磁性トナーとして用いる場合、磁性トナーに含まれる磁性材料としては、マグネタイト、マグヘマイト、フェライトの如き酸化鉄、及び他の金属炭化物を含む酸化鉄；Fe、Co、Niのよう金属、あるいは、これらの金属とAl、Co、Cu、Pb、Mg、Ni、Sn、Zn、Sb、Be、Bi、Cd、Ca、Mn、Se、Ti、W、Vのよう金属との合金、およびこれらの混合物が挙げられる。

[0143] 具体的には、磁性材料としては、四酸化鉄(Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>)、三酸化鉄(γ-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)、酸化鉄亜鉛(ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)、酸化鉄カドミウム(CdFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)、酸化鉄(Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)、酸化鉄ガドリニウム(Gd<sub>3</sub>Fe<sub>5</sub>O<sub>12</sub>)、酸化鉄(CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)、酸化鉄鉛(PbFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)、酸化鉄ニッケル(NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)、酸化鉄ネオジム(NdFe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)、酸化鉄ハフニウム(HfFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)、酸化鉄マグネシウム(MgFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)、酸化鉄マンガン(MnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)、酸化鉄ランタン(LaFeO<sub>3</sub>)、鉄粉(Fe)、コバルト粉(Co)、ニッケル粉(Ni)が挙げられる。上述した磁性材料を単独で或いは2種以上の組合せで使用する。特に好適な磁性材料は、四酸化鉄又はγ-三酸化鉄の微粉末である。

[0144] これらの磁性体は平均粒径が0.1～2μm（より好ましくは0.1～0.5μm）で、10Kエルステッド印加での磁気特性が抗磁力20～150mT、飽和磁化50～200emu/g、残留磁化2～20emu/gのものが好ましい。

[0145] 結着樹脂100重量部に対して、磁性体10～200重量部、好ましくは20～150重量部使用するのが良い。

[0146] 磁性体の他に、着色剤としては、カーボンブラック、チタンホワイトやその他の顔料及び/又は染料を用いることができる。例えば本発明のトナーを磁性カラートナーとして使用する場合には、染料としては、C. I. ダイレクトレッド1、C. I. ダイレクトレッド4、C. I. アッシュドレッド1、C. I. ベーシック

[0133] (4) 低融点置換アルキル系ワックスと高融点置換アルキルワックスの組合せ：低融点置換アルキル系ワックスは、上記(3)で示した低融点アルキル系ワックスと同様のものを使用できる。

[0134] 高融点置換アルキル系ワックスは、前記(2)で示した高融点置換アルキル系ワックスと同様のものを使用できる。

[0135] 本発明のトナーにおいて、所定のレオロジー特性を確保し、結着樹脂及びワックスの効率よく発現させるためには、結着樹脂及びワックスの組成と組合せが重要であり、更に結着樹脂とワックスとの適切な混合が重要である。すなわち、結着樹脂及びワックスが適切に選択されたとしても、これらの混合が不適切な方法でなされた場合には、本来の良好なレオロジー的な特性を発揮することができないからである。

[0136] 本発明のトナーにおいて好ましく用いられる結着樹脂とワックスの混合方法を以下に説明する。

[0137] 本発明のトナーにおいて、その粘弾性の特徴を発現させるためには、低弾性結着樹脂成分と高弾性結着樹脂成分と高融点ワックス成分と低融点ワックス成分とを併せて用いることであり、種々の方法により混合される。

[0138] 一般的には粉砕した両方のワックスを結着樹脂及び着色剤（磁性体）とベンゾエミキサーの如き混合機で機械混合したのちに溶剤を蒸発させることにより混合する。ワックスの低融点成分、高融点成分及び必要に応じて第3のワックス成分をあらかじめ溶融混合してもよい。他のワックスの添加方法としては結着樹脂を有機溶剤に溶解し、その後ワックスを添加し、溶剤を蒸発除去する方法が挙げられる。さらに、有機溶剤を用いずに結着樹脂を加熱溶解したワックスを添加する方法がある。これらの方法によりワックスを結着樹脂中に添加する場合、ワックス成分をあらかじめ低融点ワックス成分、高融点ワックス成分及び必要に応じて第3のワックス成分を溶解混合したものを必要に応じて第3のワックス成分を溶解混合したものを必要とすることができる。他のワックスの添加方法は結着樹脂の合成工程でワックスを添加する方法である。この場合でもワックスはあらかじめ溶融混合した成分を調整したのちを用いることができる。他のワックスの添加方法としては、低融点ワックス成分のみを結着樹脂にあらかじめ添加する方法である。

具体的には結着樹脂のみを加熱溶解し低融点ワックス成分を添加する方法、結着樹脂を有機溶剤に溶解し低融点ワックス成分を添加する方法、結着樹脂を有機溶剤に溶解し低融点ワックス成分を添加し、高融点ワックス成分を溶解混合したものを必要とすることができる。他のワックスの添加方法は結着樹脂の合成工程でワックスを添加する方法である。この場合でもワックスはあらかじめ溶融混合した成分を調整したのちを用いることができる。他のワックスの添加方法としては、低融点ワックス成分のみを結着樹脂にあらかじめ添加する方法である。

具体的には結着樹脂のみを加熱溶解し低融点ワックス成分を添加する方法、結着樹脂を有機溶剤に溶解し低融点ワックス成分を添加する方法、結着樹脂を有機溶剤に溶解し低融点ワックス成分を添加し、高融点ワックス成分を溶解混合したものを必要とすることができる。他のワックスの添加方法は結着樹脂の合成工程でワックスを添加する方法である。この場合でもワックスはあらかじめ溶融混合した成分を調整したのちを用いることができる。他のワックスの添加方法としては、低融点ワックス成分のみを結着樹脂にあらかじめ添加する方法である。

具体的には結着樹脂のみを加熱溶解し低融点ワックス成分を添加する方法、結着樹脂を有機溶剤に溶解し低融点ワックス成分を添加する方法、結着樹脂を有機溶剤に溶解し低融点ワックス成分を添加し、高融点ワックス成分を溶解混合したものを必要とすることができる。他のワックスの添加方法は結着樹脂の合成工程でワックスを添加する方法である。この場合でもワックスはあらかじめ溶融混合した成分を調整したのちを用いることができる。他のワックスの添加方法としては、低融点ワックス成分のみを結着樹脂にあらかじめ添加する方法である。

具体的には結着樹脂のみを加熱溶解し低融点ワックス成分を添加する方法、結着樹脂を有機溶剤に溶解し低融点ワックス成分を添加する方法、結着樹脂を有機溶剤に溶解し低融点ワックス成分を添加し、高融点ワックス成分を溶解混合したものを必要とすることができる。他のワックスの添加方法は結着樹脂の合成工程でワックスを添加する方法である。この場合でもワックスはあらかじめ溶融混合した成分を調整したのちを用いることができる。他のワックスの添加方法としては、低融点ワックス成分のみを結着樹脂にあらかじめ添加する方法である。

具体的には結着樹脂のみを加熱溶解し低融点ワックス成分を添加する方法、結着樹脂を有機溶剤に溶解し低融点ワックス成分を添加する方法、結着樹脂を有機溶剤に溶解し低融点ワックス成分を添加し、高融点ワックス成分を溶解混合したものを必要とすることができる。他のワックスの添加方法は結着樹脂の合成工程でワックスを添加する方法である。この場合でもワックスはあらかじめ溶融混合した成分を調整したのちを用いることができる。他のワックスの添加方法としては、低融点ワックス成分のみを結着樹脂にあらかじめ添加する方法である。

具体的には結着樹脂のみを加熱溶解し低融点ワックス成分を添加する方法、結着樹脂を有機溶剤に溶解し低融点ワックス成分を添加する方法、結着樹脂を有機溶剤に溶解し低融点ワックス成分を添加し、高融点ワックス成分を溶解混合したものを必要とすることができる。他のワックスの添加方法は結着樹脂の合成工程でワックスを添加する方法である。この場合でもワックスはあらかじめ溶融混合した成分を調整したのちを用いることができる。他のワックスの添加方法としては、低融点ワックス成分のみを結着樹脂にあらかじめ添加する方法である。

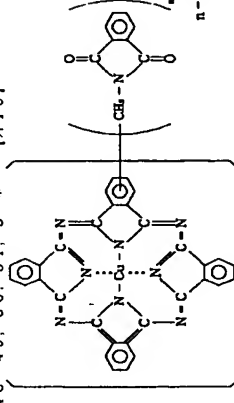
具体的には結着樹脂のみを加熱溶解し低融点ワックス成分を添加する方法、結着樹脂を有機溶剤に溶解し低融点ワックス成分を添加する方法、結着樹脂を有機溶剤に溶解し低融点ワックス成分を添加し、高融点ワックス成分を溶解混合したものを必要とすることができる。他のワックスの添加方法は結着樹脂の合成工程でワックスを添加する方法である。この場合でもワックスはあらかじめ溶融混合した成分を調整したのちを用いることができる。他のワックスの添加方法としては、低融点ワックス成分のみを結着樹脂にあらかじめ添加する方法である。

具体的には結着樹脂のみを加熱溶解し低融点ワックス成分を添加する方法、結着樹脂を有機溶剤に溶解し低融点ワックス成分を添加する方法、結着樹脂を有機溶剤に溶解し低融点ワックス成分を添加し、高融点ワックス成分を溶解混合したものを必要とすることができる。他のワックスの添加方法は結着樹脂の合成工程でワックスを添加する方法である。この場合でもワックスはあらかじめ溶融混合した成分を調整したのちを用いることができる。他のワックスの添加方法としては、低融点ワックス成分のみを結着樹脂にあらかじめ添加する方法である。

具体的には結着樹脂のみを加熱溶解し低融点ワックス成分を添加する方法、結着樹脂を有機溶剤に溶解し低融点ワックス成分を添加する方法、結着樹脂を有機溶剤に溶解し低融点ワックス成分を添加し、高融点ワックス成分を溶解混合したものを必要とすることができる。他のワックスの添加方法は結着樹脂の合成工程でワックスを添加する方法である。この場合でもワックスはあらかじめ溶融混合した成分を調整したのちを用いることができる。他のワックスの添加方法としては、低融点ワックス成分のみを結着樹脂にあらかじめ添加する方法である。

39  
 レッド1, C. I. モーダントレッド30, C. I. ダ  
 イレクトブルー1, C. I. ダイレクトブルー2, C.  
 I. アシッドブルー9, C. I. アシッドブルー15,  
 C. I. ペーシックブルー3, C. I. ペーシックブル  
 ー5, C. I. モーダントブルー7, C. I. ダイレク  
 トグリーン6, C. I. ペーシックグリーン4, C.  
 I. ペーシックグリーン6がある。染料としては、ミネ  
 ラルファストイエロー、ネーフルイエロー、ナフトール  
 イエロー、ハントザインイエロー、バーマネントイエロー  
 NCG、タータンザインイエロー、モリアデンオレンジ、バ  
 ーマネントオレンジGTR、ピラソロンオレンジ、ベン  
 ジンオレンジG、カドミウムレッド、バーマネントレ  
 ッド4R、ウオッチングレッドカドミウム塩、エオシン  
 レーキ、ブリリアントカーミン3B、マンガン紫、フア  
 ストバイオレットB、メチルバイオレットレーキ、コバ  
 ルトブルー、アルカリブルーレーキ、ピクトリアブル  
 レーキ、フラジオニンブルー、フアーストスカイブル  
 ー、インダンスレンブルーBC、ピグメントグリーン  
 B、マラカイトグリーンレーキ、ファイナルイエローダ  
 リングがある。

40  
 【0147】本発明のトナーを二成分系現像剤又は一  
 成分系現像剤利用の非磁性フルカラートナーとして使用す  
 る場合には、着色剤として、次の様なものが挙げられ  
 る。マゼンタ用着色剤としては、C. I. ビグメント  
 レッド1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 1  
 1, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 18, 1  
 9, 21, 22, 23, 30, 31, 32, 37, 3  
 8, 39, 40, 41, 48, 49, 50, 51, 5  
 \* 【外16】



【0151】イエロー用着色剤としては、C. I. ビ  
 グメントイエロー1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 10,  
 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 23, 6  
 5, 73, 83, C. I. バットイエロー1, 3, 20  
 が挙げられる。

【0152】非磁性カラートナーにおいて、着色剤の使  
 用量は樹脂樹脂100重量部に対して、0.1~60重  
 量部好ましくは0.5~50重量部である。

【0153】本発明のトナーに流動性向上剤を添加（特  
 に外添）しても良い。流動性向上剤は、トナーに添加す  
 ることにより、流動性が添加前後と比較すると増加し得  
 るものである。例えば、フッ化ビニリデン微粉末、ポリ

41  
 【0155】  
 $\text{SiCl}_2 + 2\text{H}_2 + \text{O}_2 \rightarrow \text{SiO}_2 + 4\text{HCl}$   
 【0156】この製造工程において、塩化アルミニウム  
 又は塩化チタンの他の金属ハロゲン化合物をケイ素ハロ  
 ゲン化合物と共に用いることによってシリカと他の金属  
 酸化物の複合微粉末を得ることも可能であり、シリカと  
 してはそれらも包含する。その酸塩は、平均の一次粒径\*  
 【0158】

AEROSIL (日本アエロシル社)

130

200

300

380

TT600

MOX170

MOX80

COK84

M-5

MS-7

MS-75

HS-5

EH-5

V15

N20E

T30

T40

Ca-O-SiL (CABOT Co. 社)

Wacker HDK N 20  
(WACKER-CHEMIE GMBH社)

D-C Fine Silica (ダウコーニングCo. 社)

Fransol (Fransil社)

【0159】さらには、酸ケイ素ハロゲン化合物の気相  
 酸化により生成されたシリカ微粉末に疎水化処理した処  
 理シリカ微粉末がより好ましい。酸処理シリカ微粉末に  
 おいて、メタノール濃度試験によって測定された疎水化  
 度が30~80の範囲の値を示すようにシリカ微粉末を  
 処理したものが特に好ましい。

【0160】疎水化方法としては、シリカ微粉末と反応  
 あるいは物理吸着する有機ケイ素化合物等で化学的に処  
 理することによって付与される。好ましい方法として  
 は、ケイ素ハロゲン化合物の蒸気相酸化により生成され  
 たシリカ微粉末を有機ケイ素化合物で処理する。

【0161】有機ケイ素化合物としては、ヘキサメチル  
 ジシラン、トリメチルシラン、トリメチルクロルシラ  
 ン、トリメチルエトキシシラン、ジメチルジクロルシラ  
 ン、メチルトリクロルシラン、アリルジメチルクロルシ  
 ラン、アリルフェニルジクロルシラン、ベンジルジメチ  
 ルクロルシラン、ブロムメチルジメチルクロルシラン、  
 α-クロロエチレントリクロルシラン、p-クロロエチ  
 ルトリクロルシラン、クロルメチルジメチルクロルシラ

ン、トリオルガノシリルメルカプタン、トリメチルシリ  
 ルメルカプタン、トリオルガノシリルアクリレート、ヒ  
 ニルジメチルアセトキシシラン、ジメチルエトキシシ  
 ラン、ジメチルジメトキシシラン、ジフェニルジエトキ  
 シラン、ヘキサメチルジシロキサン、1,3-ジフェニル  
 テトラメチルジシロキサン、1,3-ジフェニルテトラ  
 メチルジシロキサンおよび1分子当たり2から12個のシ  
 ロキサン単位を有し末端に位置する単位にそれぞれ1個  
 短のSiに結合した水酸基を含有するジメチルシリロ  
 キサン等がある。さらに、ジメチルシリコンオイルの  
 如きシリコンオイルが挙げられる。これらは1種ある  
 いは2種以上の混合物で用いられる。

【0162】流動性向上剤として、前述した酸式法シリ

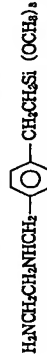
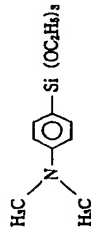
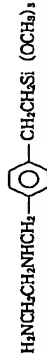
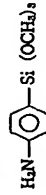
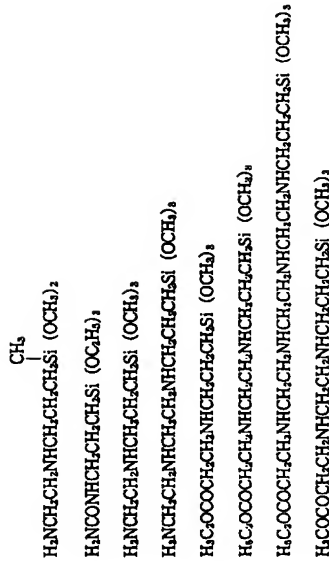
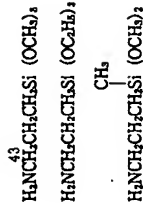
カを、衣に基けるアミノ基を有するカップリング剤ない

は、アミノ基を有するシリコンオイルで処理した正荷

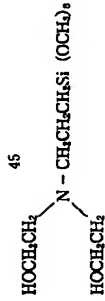
電性疎水性シリカを使用しても良い。

【0163】

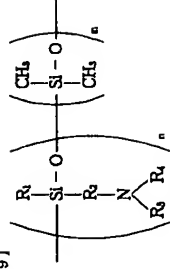
【外17】



[0164]  
[外18]



\* [0166]  
[外19]



10 (式中、R<sub>1</sub>は水素、アルキル基、アリール基、又はアルコキシ基を被わし、R<sub>2</sub>はアルキレン基又はフェニレン基を被わし、R<sub>3</sub>及びR<sub>4</sub>は水素、アルキル基又はアリール基を被わす。但し、上記アルキル基、アリール基、アルキレン基、フェニレン基はアミンを含有していても良いし、また耐湿性を損わない範囲でハロゲン等の置換基を有していても良い。m及nは正の整数を示す。)

[0165] シリコンオイルとしては一般に次式の側鎖にアミノ基を有する部分構造を具備しているアミノ変性シリコンオイルなどが用いられる。

\* 20

25℃における粘度 アミン当量  
(c p s)

商品名	1200	3500
SF8417 (トーレ・シリコン社製)	60	360
KF393 (信越化学社製)	70	830
KF857 (信越化学社製)	250	7600
KF860 (信越化学社製)	3500	2000
KF861 (信越化学社製)	750	1900
KF862 (信越化学社製)	1700	3800
KF864 (信越化学社製)	90	4400
KF865 (信越化学社製)	20	320
KF369 (信越化学社製)	20	320
KF383 (信越化学社製)	90	8800
X-22-3680 (信越化学社製)	2300	3800
X-22-380D (信越化学社製)	3500	3800
X-22-3801C (信越化学社製)	1300	1700
X-22-3810B (信越化学社製)		

[0169] アミン当量とは、アミン1個あたりの当量(g/equiv)で、分子量を1分子あたりのアミン数で割った値である。

[0170] 流動性向上剤は、BET法で測定した微細吸着による比表面積が30m<sup>2</sup>/g以上、好ましくは50m<sup>2</sup>/g以上のものが良好な結果を与える。トナー100重量部に対して流動性向上剤0.01~8重量部、好ましくは0.1~4重量部使用するのが良い。

[0171] 本発明の静電荷使用用トナーを製作するには結着樹脂、着色剤及び/又は磁性体、荷電制御剤またはその他の添加剤を、ヘンシェルミキサー、ボールミルの如き混合機により充分混合し、ニーダー、エクストルuderの如き押出機を用いて溶融、押出し及び練肉して樹脂顆粒を互いに相溶せしめ、溶融混練物を希固固化後

に固化物を粉砕し、粉砕物を分級して本発明のトナーを得ることができる。

[0172] 本発明のトナーは、重量平均粒径3乃至9μm(より好ましくは、3~8μm)を有することが解像性、画像濃度の点で好ましく、小粒径トナーであって

[0173] さらに、流動性向上剤とトナーをヘンシェルミキサーの如き混合機により充分混合し、トナー粒子表面に流動性向上剤を有するトナーを得ることができ

[0174] 本発明のトナーのレオロジー特性の測定及びその他の物性の測定方法を以下に示す。

[0175] (1) トナー及び結着樹脂のレオロジー特性の測定

粘弾性測定装置 (レオメーター) RDA-11型 (レオメトリックス社製) を用いて測定を行う。

[0176] 測定器具: 弾性率が低い場合には直径7.9mm、弾性率が低い場合には直径2.5mmのバラレルプレートを使用する。

[0177] 測定試料: トナーまたは結着樹脂を加熱、溶解後に直径約8mm、高さ2～5mmの円柱状試料または直径約2.5mm、長さ2～3mmの円盤状試料に成型して使用する。

[0178] 測定周波数: 6.287ラジアン/秒  
測定時の設定: 切斷値を0.1%に設定し、自動測定モードにて測定を行う。

[0179] 試料の伸長補正: 自動測定モードにて測定。

[0180] 測定温度: 25℃より150℃までの毎分1℃の割合で昇温する。

[0181] 測定結果の例を図1に示す。

[0182] (2) フックスの融点測定  
示差測定熱量計 (DSC測定装置) DSC-7 (パーキンエルマー社製) を用いてASTM D3418-82に準じて測定する。

[0183] 測定試料は2～10mg、好ましくは5mgを精密に秤量する。

[0184] これをアルミパンに入れ、リファレンスとして空のアルミパンを用い、測定温度範囲30～200℃の間で、昇温速度10℃/minで常温常压下で測定を行う。

[0185] この昇温過程で、温度30～200℃の範囲におけるDSC曲線のメインピークの吸熱ピークが得られる。

[0186] この吸熱メインピークの温度をもってフックスの融点とする。

[0187] (3) トナーのDSC曲線の測定

上記フックスの融点の測定と同様に、トナーの昇温過程におけるDSC曲線を測定する。

[0188] (4) 結着樹脂のガラス転移温度 (T<sub>g</sub>) の測定

示差定熱熱量計 (DSC測定装置) DSC-7 (パーキンエルマー社製) を用いてASTM D3418-82に準じて測定する。

[0189] 測定試料は5～20mg、好ましくは10mgを精密に秤量する。

[0190] これをアルミパンに入れ、リファレンスとして空のアルミパンを用い、測定温度範囲30～200℃の間で、昇温速度10℃/minで常温常压下で測定を行う。

[0191] この昇温過程で、温度40～100℃の範囲におけるメインピークの吸熱ピークが得られる。

[0192] このときの吸熱ピークが出る前と出た後のベースラインの中間点の峰と平直線曲線との交点を本

明におけるガラス転移温度T<sub>g</sub>とする。

[0193] (5) フックスの分子重量分布測定  
ゲルパーメーションクロマトグラフィ (GPC) 測定装置: GPC-H150C (ウォーターズ社)  
カラム: GMH-HT30cm2連 (東ソー社製)  
温度: 135℃  
溶媒: o-クロロベンゼン (0.1%アソナール添加)  
流速: 1.0ml/min

[0194] 0.15%の試料を0.4ml注入  
[0194] 以上の条件で測定し、試料の分子重量出たては出分散がリスチレン標準試料により作成した分子重量校正曲線を使用する。さらに、Marfact-Houwin校正式から導き出される換算式でポリエチレン換算することによって算出される。

[0195] (6) 重合体、トナーの結着樹脂及びトナーのTHF可溶分の分子重量分布の測定  
GPCによるクロマトグラムの分子重量は次の条件で測定される。

[0196] 40℃のヒートチャンバー中でカラムを安定化させ、この温度におけるカラムに、溶媒としてテトラヒドロフラン (THF) を毎分1mlの流速で流す。試料が結着樹脂原料の場合は、結着樹脂原料をロールミルに薬通し(130℃、15分)したものをを用いる。試料温度として0.05～0.6重量%に調整した樹脂のTHF試料用約を50～200μl注入して測定する。試料の分子重量測定にあたっては、試料の含有分子重量分布を、数種の単分散ポリスチレン標準試料により作成された検量線の数値とカウンタ数との関係から算出した。検査線作成用の標準ポリスチレン試料としては、例えば、東洋工業社製の分子重量が6×10<sup>2</sup>、1×10<sup>3</sup>、4×10<sup>3</sup>、1.75×10<sup>4</sup>、5.1×10<sup>4</sup>、1.1×10<sup>5</sup>、3.9×10<sup>5</sup>、8.6×10<sup>5</sup>、2×10<sup>6</sup>、4.48×10<sup>6</sup>のものを用い、少なくとも10点程度の標準ポリスチレン試料を用いるのが適当である。検出器にはRI (屈折率) 検出器を用いる。

[0197] カラムとしては、10<sup>3</sup>～2×10<sup>6</sup>の分子重量範囲を均等に測定するために、市販のポリスチレンゲルカラムを複重組合せするのが良く、例えば、Waters社のμ-styragel 500、10<sup>3</sup>、10<sup>4</sup>、10<sup>5</sup>の組合せや、昭和電工社製のshodex KA-801、802、803、804、805、806、807の組合せが好ましい。

[0198] 次に本発明の画像形成方法に関して説明する。

[0199] 図2及び図3を参照しながら、本発明の画像形成方法を実施し得る画像形成装置の一例について説明する。一次帯電器2で静電帯電体 (感光体) 1

面を導電性又は正極性に帯電し、アナログ露光又はレーザー光による露光5により静電増倍 (例えば、イメージスキャンニングによりデジタル増倍) を形成し、磁性プレート11と、磁極N<sub>1</sub>、N<sub>2</sub>、S<sub>1</sub>及びS<sub>2</sub>を有する磁石23を内包している現像スリーブ4とを具備する現像器9の磁性トナー13で静電増倍を反転現像又は正刷現像により現像する。現像領域において感光体1の導電性基体16と現像スリーブ4との間で、バイアス印加手段12により交互バイアス、パルスバイアス及び/又は直流バイアスが印加されている。磁性トナー像は、中間転写体を介して、又は、介さずに転写材へ転写される。転写材が搬送されて、転写部にくると転写帯電器3により転写材Pの背面 (感光体側と反対側) から正極性又は負極性の帯電をすることにより、感光体表面上の負荷電性磁性トナー像または正荷電性磁性トナー像が転写材P上へ静電転写される。除電手段22で除電後、感光体1から分離された転写材Pは、ヒータ21を内包している加熱加圧ローラー定着器7により転写材P上のトナー画像において感光ドラム101の導電性基体は接地されてお

り、現像スリーブ108にはバイアス印加手段109により交互バイアス、パルスバイアス及び/又は直流バイアスが印加されている。転写材Pが搬送されて転写部に来ると、転写手段としての接触 (ローラー) 転写手段113により転写材Pの背面 (感光ドラム側と反対側) から電圧印加手段114で帯電されることにより、感光ドラム101の表面上に形成されているトナー画像が接性転写手段113で転写材P上へ転写される。感光ドラム101から分離された転写材Pは、定着手段としての加熱加圧ローラー定着器117に搬送され、定着手段117によって転写材P上のトナー画像の定着処理がなされる。

[0206] 転写工程後の感光ドラム101に残留する磁性トナー104は、クリーニングプレート118aを有するクリーニング手段118で除去される。残留する磁性トナー104が少ないう場合にはクリーニング工程を省くことも可能である。クリーニング後の感光ドラム101は、必要によりイレース露光116により除電され、再度、一次帯電手段としての接触 (ローラー) 帯電手段119による帯電工程から始まる上記工程が繰り返される。

[0207] 上記の一連の工程において、感光ドラム (即ち、静電帯電体) 101は感光体及び導電性基体を有するものあり、矢印方向に動く。トナー担持体である非磁性の円筒の現像スリーブ108は、現像領域Dにおいて感光ドラム101の表面と同方向に進むように回転する。現像スリーブ108の内部には、境界発生手段である多極永久磁石 (マグネトロール) 10が、この交流バイアスはfが200～4,000Hz、V<sub>pp</sub>が500～3,000Vでなければならない。

[0202] 現像部における磁性トナー粒子の転移に際して、感光体表面の正極性又は正極性に帯電し、アナログ露光又はレーザー光による露光5により静電増倍 (例えば、イメージスキャンニングによりデジタル増倍) を形成し、磁性プレート11と、磁極N<sub>1</sub>、N<sub>2</sub>、S<sub>1</sub>及びS<sub>2</sub>を有する磁石23を内包している現像スリーブ4とを具備する現像器9の磁性トナー13で静電増倍を反転現像又は正刷現像により現像する。現像領域において感光体1の導電性基体16と現像スリーブ4との間で、バイアス印加手段12により交互バイアス、パルスバイアス及び/又は直流バイアスが印加されている。磁性トナー像は、中間転写体を介して、又は、介さずに転写材へ転写される。転写材が搬送されて、転写部にくると転写帯電器3により転写材Pの背面 (感光体側と反対側) から正極性又は負極性の帯電をすることにより、感光体表面上の負荷電性磁性トナー像または正荷電性磁性トナー像が転写材P上へ静電転写される。除電手段22で除電後、感光体1から分離された転写材Pは、ヒータ21を内包している加熱加圧ローラー定着器7により転写材P上のトナー画像において感光ドラム101の導電性基体は接地されてお

り、現像スリーブ108にはバイアス印加手段109により交互バイアス、パルスバイアス及び/又は直流バイアスが印加されている。転写材Pが搬送されて転写部に来ると、転写手段としての接触 (ローラー) 転写手段113により転写材Pの背面 (感光ドラム側と反対側) から電圧印加手段114で帯電されることにより、感光ドラム101の表面上に形成されているトナー画像が接性転写手段113で転写材P上へ転写される。感光ドラム101から分離された転写材Pは、定着手段としての加熱加圧ローラー定着器117に搬送され、定着手段117によって転写材P上のトナー画像の定着処理がなされる。

[0206] 転写工程後の感光ドラム101に残留する磁性トナー104は、クリーニングプレート118aを有するクリーニング手段118で除去される。残留する磁性トナー104が少ないう場合にはクリーニング工程を省くことも可能である。クリーニング後の感光ドラム101は、必要によりイレース露光116により除電され、再度、一次帯電手段としての接触 (ローラー) 帯電手段119による帯電工程から始まる上記工程が繰り返される。

[0207] 上記の一連の工程において、感光ドラム (即ち、静電帯電体) 101は感光体及び導電性基体を有するものあり、矢印方向に動く。トナー担持体である非磁性の円筒の現像スリーブ108は、現像領域Dにおいて感光ドラム101の表面と同方向に進むように回転する。現像スリーブ108の内部には、境界発生手段である多極永久磁石 (マグネトロール) 10が、この交流バイアスはfが200～4,000Hz、V<sub>pp</sub>が500～3,000Vでなければならない。

[0202] 現像部における磁性トナー粒子の転移に際

て拍動され、且つ現象スリープ108の断面との厚縁及び/又は磁性トナール同士の摩擦によって、例えば、マイナスのトリボ電荷が与えられる。更に、弾性規制ブレーキ111を現象スリープ108を弾性的に押圧する様に設け、トナール層の厚さを薄く(30〜300 $\mu$ m)且つ均一に規制して、現象領域Dにおける感光ドラム101と現象スリープ108との間隙よりも狭いトナール層を形成させる。現象スリープ108の回転速度を調整することによって、現象スリープ108の減速速度が感光ドラム101の表面の速度と実質的に等速、若しくはそれに近く速度となるようにする。現象領域Dにおいて、現象スリープ108に現象バイアス電圧として、交流バイアス又はパルスバイアスをバイアス印加手段109により印加してもよい。この交流バイアスは1が200〜4、000Hz、V<sub>pp</sub>が500〜3、000Vであればよい。現象領域Dにおける磁性トナールの磁極に際し、感光ドラム101の表面の静電気力、及び交流バイアス又はパルスバイアスの如き現象バイアス電圧的作用によつて、磁性トナールは静電荷像側に移動する。

[0208] 上述の本発明の画像形成装置をフアクシミリプリンターに適用する場合には、光像露光は受信データをプリントするための露光となる。図6はこの場合の一例をブロック図で示したものである。

[0209] コントローラー131は画像読取部130とプリンター139を制御する。コントローラー131とプリンター139は制御する。コントローラー131の全はCPU137により制御される。画像読取部からの読取データは、送信回路133を通して相手局に送出される。相手局から受けたデータは受信回路132を通してプリンター139に送られる。画像メモリ134は所定の画像データが記憶される。プリンターコントローラー138はプリンター139を制御している。134は電話である。

[0210] 図135から受信された画像(図6を介して供給されたリモート端末からの画像情報)は、受信回路132で復調された後、CPU137は画像情報の複写操作を行い順次画像メモリ136に格納される。そして、少なくとも1ページの画像がメモリ136に格納されると、そのページの画像記録を行う。CPU137は、メモリ136より1ページの画像情報を読み出しプリンターコントローラー138に複写化された1ページの画像情報を送出する。プリンターコントローラー138は、CPU137からの1ページの画像情報を受け取る。そのページの画像情報記録を行うべく、プリンター139を制御する。

[0211] 尚、CPU137は、プリンター139による記録中に、次のページの受信を行っている。

[0212] 以上の様に、画像の受信と記録が行われる。

[0213]

[実施例] 以下、実施例によって本発明を説明する。

[0214] 本発明の重合体の製造:

(製造例1) 精製したキシレン200重量部を、遠流管、撹拌機、温度計、窒素導入管及び滴下装置を備えた反応容器に投入した後に重合を通過しながら100℃まで加熱し、第1段階の重合反応として、スチレンモノマー78重量部、ラジカル重合開始剤として例示化合物(2-5)2、3重量部及びキシレン100重量部からなる第1のモノマー組成物を2時間かけて滴下し、その温度で8時間保持した。次に第2段階の重合反応として、その温度で120℃まで加熱してアクリル酸ブチルモノマー22重量部及びキシレン50重量部からなる第2のモノマー組成物を1時間かけて滴下し、その温度で5時間保持し重合反応を終了し、重合体(1)のキシレン溶液を得た。

[0215] 得られた重合体(1)のキシレン溶液から減圧下でキシレンを留去することにより重合体(1)の固形物を得た。

[0216] 得られた重合体(1)は、Mw=18900、Mn=9800、Mw/Mn=1.9、Tg=61.8℃であった。

[0217] 得られた重合体(1)の<sup>1</sup>H-NMRスペクトルを測定したところ、図7に示す様な結果を得た。これを図8に示す比較例1のランダム共重合体からなる重合体(19)の<sup>1</sup>H-NMRスペクトルと比較したところ、重合体(1)では一部、ランダム共重合体生成しているが、同時にアクリル酸ブチルモノマーユニットのみから構成されるブロック重合体に起因すると推定される新たなシグナルを3.8ppm付近に検出した。

[0218] (製造例2) 第1段階の重合反応としてモノマーをスチレンモノマー70重量部、マレイン酸モノマー8重量部とし、第2段階の重合反応としてアクリル酸ブチルモノマー22重量部とした以外は製造例1と同様にして、重合体(2)を得た。

[0219] 得られた重合体(2)は、Mw=19900、Mn=8100、Mw/Mn=2.5であり、Tg=62.4℃であった。

[0220] (製造例3) 第1段階の重合反応としてアクリル酸ブチルモノマー22重量部、例示化合物(2-5)2、3重量部及びキシレン80重量部からなる第1のモノマー組成物を用い、第2段階の重合反応としてスチレンモノマー78重量部及びキシレン50重量部からなる第2のモノマー組成物を用いた以外は製造例1と同様にして、重合体(3)を得た。

[0221] 得られた重合体(3)は、Mw=29100、Mn=12400、Mw/Mn=2.4、Tg=62.8℃であった。

[0222] (製造例4) ラジカル重合開始剤として例示化合物(3-4)を用いて第1段階の重合反応を90℃で7時間行ない、第2段階の重合反応を115℃で8

時間行なった以外は製造例1と同様にして、重合体(4)を得た。

[0223] 得られた重合体(4)は、Mw=24500、Mn=12300、Mw/Mn=2.0、Tg=60.9℃であった。

[0224] (製造例5) ラジカル重合開始剤として例示化合物(1-2)1重量部と例示化合物(1-3)1.5重量部を用いて、第1段階の重合反応を75℃で6時間行ない、第2段階の重合反応を105℃で7時間行なった以外は製造例1と同様にして、重合体(5)を得た。

[0225] 得られた重合体(5)は、Mw=16900、Mn=7700、Mw/Mn=2.2、Tg=59.7℃であった。

[0226] (製造例6) ラジカル重合開始剤として例示化合物(3-3)2重量部を用い、第1段階の重合反応を113℃で4時間行ない、第2段階の重合反応を140℃で5時間行なった以外は製造例1と同様にして、重合体(6)を得た。

[0227] 得られた重合体(6)は、Mw=21900、Mn=9500、Mw/Mn=2.3、Tg=61.1℃であった。

[0228] (製造例7) 第1段階の重合反応において、第1のモノマー組成物のモノマーをスチレン57重量部とアクリル酸ブチルモノマー6重量部に変更し、第2段階の重合反応において、第2のモノマー組成物のモノマーをスチレンモノマー20重量部とアクリル酸ブチルモノマー17重量部に変更した以外は製造例1と同様にして、重合体(7)を得た。

[0229] 得られた重合体(7)は、Mw=23400、Mn=9100、Mw/Mn=2.6、Tg=58.2℃であった。

[0230] (製造例8) 反応溶液をキシレンからトルエンに変更して、さらにラジカル重合開始剤として例示化合物(3-2)2重量部に変更した第1のモノマー組成物を用いて第1段階の重合反応を75℃で6時間行なった後、反応容器の温度90℃として5時間重合反応を行なった後、製造例1と同様にして第2段階の重合反応を行なった重合体(8)を得た。

[0231] 得られた重合体(8)は、Mw=23500、Mn=11000、Mw/Mn=2.1、Tg=60.9℃であった。

[0232] (製造例9) スチレンモノマー50重量部、ラジカル重合開始剤として例示化合物(3-2)2.2重量部及びキシレン50重量部からなる第1のモノマー組成物を用いて第1段階の重合反応を75℃で4時間行ない、次に反応容器の温度を90℃として、アクリル酸ブチルモノマー22重量部、ラジカル重合開始剤として例示化合物(2-5)2重量部及びキシレン50重量部からなる第2のモノマー組成物を2時間かけて滴

下し、その温度で3時間保持した。次に反応容器の温度を120℃としてスチレンモノマー28重量部とキシレン50重量部からなる第3のモノマー組成物を2時間かけて滴下し、その温度で4時間保持し重合反応を終了した以外は製造例1と同様にして、重合体(9)を得た。

[0233] 得られた重合体(9)は、Mw=20800、Mn=8100、Mw/Mn=2.6であり、Tg=53.3℃であった。

[0234] (製造例10) モノマーとしてスチレンモノマー70重量部に置き、ラジカル重合開始剤の使用量を0.01重量部に変更した第1のモノマー組成物を用いて、第1段階の重合反応を82℃で12時間行なった後、反応溶液の温度を95℃として10時間反応を行なった後、製造例1と同様にして第2段階の重合反応を行なった重合体(10)を得た。

[0235] 得られた重合体(10)は、Mw=38100、Mn=14800、Mw/Mn=2.6であり、Tg=54.1℃であった。

[0236] (製造例11) スチレンモノマー72重量部、ラジカル重合開始剤として例示化合物(3-3)0.15重量部及びキシレン50重量部からなる第1のモノマー組成物を用いて第1段階の重合反応を98℃で10時間行ない、次に反応容器の温度を123℃にし、第2のモノマー組成物としてアクリル酸ブチルモノマー28重量部を1時間かけて滴下してその温度を20時間保持して第2段階の重合反応を終了することにより、重合体(11)を得た。

[0237] 得られた重合体(11)は、Mw=46100、Mn=17700、Mw/Mn=2.6、Tg=57.5℃であった。

[0238] (製造例12) モノマーをスチレンモノマー72重量部とジビニルベンゼンモノマー0.005重量部に変更した第1のモノマー組成物を用いて第1段階の重合反応を行なった以外は製造例9と同様にして、重合体(12)を得た。

[0239] 得られた重合体(12)は、Mw=54900、Mn=18900、Mw/Mn=2.9、Tg=57.6℃であった。

[0240] (製造例13) モノマーとしてスチレンモノマー68重量部とマレイン酸モノブチルモノマー4重量部に変更した第1のモノマー組成物を用いて第1段階のラジカル重合を行なった以外は製造例10と同様にして、重合体(13)を得た。

[0241] 得られた重合体(13)は、Mw=47300、Mn=16900、Mw/Mn=2.8、Tg=57.9℃であった。

[0242] (製造例14) 製造例10で得た重合体(10)50重量部とキシレン400重量部に溶解して反応容器に投入した以外は製造例1と同様にして、重合体(14)を得た。



- [0243] 得られた重合体 1,  $M_w=103000$ ,  $M_n=97000$ ,  $M_w/M_n=10.6$ ,  $T_g=56$ , 3°Cであった。
- [0244] (製造例15) 製造例8において、第1段階の重合反応終了時点で反応溶液にあるトルエンを可能な限り加熱することなく減圧留去することにより、分子内に重合開始剤に由来する過酸化物質を有する中間体(1)を得た。
- [0245] この中間体(1)を固形分に換算して30重量部となる量と、スチレンモノマー50重量部、アクリル酸ブチルモノマー20重量部及び1-アミルパーオキシエチルヘキサエート0.2重量部からなるモノマー組成物を調製した。還流管、撹拌機、温度計及び真空導入管を備えた反応容器に投入された0.1重量部のポリニルアルコール0.1重量部を含む脱気した脱イオン水250重量部に、上記モノマー組成物を投入して懸濁液を調製した。反応容器を73°Cまで加熱してその温度で5時間反応を行なった。次に反応容器を95°Cまで昇温して更に2時間反応して重合反応を終了した。得られた懸濁液を冷却し、水洗し、乾燥して重合体(15)を得た。
- [0246] 得られた重合体(15)は、 $M_w=181000$ ,  $M_n=145000$ ,  $M_w/M_n=12.5$ ,  $T_g=58.4$ °Cであった。
- [0247] (製造例16) 製造例15において、中間体(1)を溶解するモノマー組成物のモノマーをスチレンモノマー50重量部、アクリル酸ブチルモノマー20重量部、ジニルベンゼンモノマー0.1重量部とした以外に同様にして、重合体(16)を得た。
- [0248] 得られた重合体(16)は、 $M_w=238000$ ,  $M_n=119000$ ,  $M_w/M_n=20.0$ ,  $T_g=58.1$ °Cであった。
- [0249] (製造例17) 製造例1において、重合反応を行う前にキシレン200重量部に融点69.3°Cの酸化水素ワックスを14重量部添加した以外に同様にして重合反応を行うことにより、酸化水素ワックスを含む重合体(17)を得た。
- [0250] 得られた重合体(17)は、 $M_w=231000$ ,  $M_n=79000$ ,  $M_w/M_n=2.9$ ,  $T_g=60.3$ °Cであった。
- [0251] (製造例18) 製造例11に於て、重合反応を行う前にキシレン200重量部に融点135°Cのポリプロペンワックスを9重量部添加した以外に同様にして重合反応を行うことにより、酸化水素ワックスを含む重合体(18)を得た。
- [0252] 得られた重合体(18)は、 $M_w=482000$ ,  $M_n=173000$ ,  $M_w/M_n=2.8$ ,  $T_g=61.3$ °Cであった。
- [0253] (製造例19) 製造例1において、ラジカル重合開始剤を5重量部とした以外に同様にして重合反応を行うことにより、重合体(19)を得た。
- [0254] 得られた重合体(19)は、 $M_w=113000$ ,  $M_n=45000$ ,  $M_w/M_n=2.5$ ,  $T_g=60.1$ °Cであった。
- [0255] (比較製造例1) 精製したキシレン200重量部を、還流管、撹拌機、温度計、真空導入管及び滴下装置を備えた反応容器に投入した後に真空を適量しながら110°Cまで加熱し、スチレンモノマー78重量部、アクリル酸ブチルモノマー22重量部、ラジカル重合開始剤として例示化合物(2-5)2.3重量部及びキシレン100重量部からなるモノマー組成物を2時間かけて滴下し、その温度で8時間保持して重合反応を終了することによって重合体(20)を得た。
- [0256] 得られた重合体(20)は、 $M_w=132000$ ,  $M_n=57000$ ,  $M_w/M_n=2.3$ ,  $T_g=60.4$ °Cであった。
- [0257] 得られた重合体(20)の<sup>1</sup>H-NMRスペクトルを測定したところ図8に示すような結果を得た。
- [0258] (比較製造例2) スチレンモノマー78重量部、アクリル酸ブチルモノマー22重量部及びラジカル重合開始剤として例示化合物(0.1重量部のポリニルアルコールを含む脱気した脱イオン水250重量部をいれたオートクレーブに投入し、90°Cで8時間重合反応を行ない、次に110°Cまで加熱して3時間反応を行なって重合体(21)を得た。
- [0259] 得られた重合体(21)は、 $M_w=426000$ ,  $M_n=164000$ ,  $M_w/M_n=2.6$ であり、 $T_g=60.9$ °Cであった。
- [0260] (比較製造例3) ラジカル重合開始剤を適量に酸化ベンゾイル3重量部とした以外に比較製造例1と同様にして比較用重合体(22)を得た。
- [0261] 得られた重合体(22)は、 $M_w=121000$ ,  $M_n=59000$ ,  $M_w/M_n=2.1$ ,  $T_g=60.1$ °Cであった。
- [0262] (比較製造例4) 製造例15で使した中間体(1)に代えて重合体(20)30重量部を使用し、た以外に製造例15と同様にして重合体(23)を得た。
- [0263] 得られた重合体(23)は、 $M_w=179000$ ,  $M_n=79000$ ,  $M_w/M_n=22.7$ ,  $T_g=58.2$ °Cであった。
- [0264] (実施例1)
- 70重量部  
アクリル酸ブチルモノマー共重合体 ( $M_w=51000$ ,  $M_w/M_n=2.6$ ,  $T_g=61.3$ °C) 30重量部

- [0265] 上記の樹脂組成物を有機溶剤に溶解し均一な溶液状態とし、減圧下有機溶剤を留去して結着樹脂組成物(A)を得た。
- [0266] 得られた結着樹脂組成物(A)は、ガラス\* (a) 結着樹脂組成物(A) 100重量部  
(b) 磁性体：(平均粒径0.2 $\mu$ m) 90重量部  
(c) モノアノ金属結核：(負荷電性制御剤) 2重量部  
(d) ワックス：ポリプロピレンワックス (エチレンを約5重量%共重合したワックス) 融点135°C,  $M_w=8500$ ,  $M_n=1100$  4重量部
- [0268] 上記材料をベンジエミキサーで前混合し、その後、130°Cで2時間加熱押出機によって溶融造粒を行った。造粒物を冷却後、カッターミルで粗粉砕した後、ジェット気流を用いた微粉砕機を用いて粉砕し、更に風力分級機を用いて分級し、重量平均粒径6.4 $\mu$ mの負荷電性絶縁性磁性トナー粒子(磁性トナー)を得た。この磁性トナー粒子100重量部に対し、負荷電性液体性結核シリカ(BET比表面積3000 $m^2/g$ ) 1.0重量部をベンジエミキサーにて外部添加して磁性トナー(1)とした。
- [0269] 得られたトナーは、トナーのTHF可溶分のGPCによる分子重量分布において、分子量18200にメインピークを及び分子量413000にサブピークを有していた。
- [0270] この磁性トナーのレオロジー特性を測定するためにトナーを加熱、溶融し、直径約8mm、高さ3mmの円柱状試料を製作し、常法に従って直径7.9mmのセラレテッド型のパラレルプレート間に固定し、貯蔵粘性及び損失粘性率の温度依存性を測定した。粘性率の温度依存性の測定結果を図1に示す。
- [0271] ワックスの分散性を評価するために上記磁性トナーを光学顕微鏡に顕微鏡をとりつけて倍率率(約30倍)で一視野中の約500個のトナー粒子を観察したところ、逆離したワックスの存在を示す輝点は視野に9~10点みられるだけであり良好であった。
- [0272] この磁性トナーを図5に示すデジタル増写機(キヤノン製GP-215)に用いて10枚の連続面出し耐久を行なった。
- [0273] デジタル増写機においては、直径30mmのアルミニウム製シリンダー上にOPC感光層を有する感光ドラムに、一次帯電器で-700Vに帯電し、レーザ光によってイメージキャニングによりデジタル増像を形成し、4種の磁極(現像磁極は950ガウス)を有する固定磁石を包囲している現象スリーブにより増像帯電された負荷電性絶縁性磁性トナーによって反転像した。
- [0274] 現像スリーブには、直流バイアス-60V及び交流バイアスV<sub>pp</sub>800V(1800Hz)を印加した。感光ドラム上の磁性トナー像を転写手段によって普通紙に静電転写し、普通紙を焼成して後に普通紙を感光ドラムから分離し、普通紙上の磁性トナー像を加熱ローラー及び加圧ローラーを有する加熱加圧手段で定着
- [0275] 画像速度は耐久初期(1~10枚目)で1.4、10万枚耐久終了時点で1.43とほとんど変化せず、ライン画像の飛越、太りの如き画像変化もなく良好であった。10万枚耐久終了時点でOPC感光ドラム上を詳細に観察したところ、逆離したワックスの付着もみられずOPC感光ドラム表面にも目立つ損傷はみられなかった。画像上にはOPC感光ドラム表面の損傷に起因すると推定される画像欠陥はなかった。
- [0276] 次にデジタル複写機の定着器をとりはずし、外部駆動装置をとりつけ150mm/秒で定着ローラーを回転させ、温度制御装置をとりつけて、100~250°Cの範囲で定着ローラーの温度を変えられる様に改造した。定着テストは温度3~5°Cに制御された恒温槽内で実施し、定着ローラーが槽内温度と一致したのを確認後に電圧を投入し、上部ローラー(加熱ローラー)が130°Cに達した直後に60 $g/m^2$ の転写紙を用いて定着テストを行なった。次に転写紙を50 $g/m^2$ 、80 $g/m^2$ 及び120 $g/m^2$ と順次変えて定着テストを実施した。
- [0277] 以上の様な定着テストの結果、60 $g/m^2$ で温度定着率17%であり、50 $g/m^2$ 、80 $g/m^2$ 及び120 $g/m^2$ の各転写紙を用いた場合の温度低下率は、9%、21%及び24%と実用上問題ないレベルであった。50°Cに温度制御された恒温槽内に2日間放置して耐プロキシング試験を行なったところ、流動性の変化はみられず良好であった。
- [0278] (実施例2) ワックスを融点69°Cの酸化水素ワックス25重量部と実施例1で用いた融点135°Cのポリプロピレンワックス35重量部とを溶融混合して調製した低融点ワックスと高融点ワックスの均一混合体を使用した以外に、実施例1と同様にして磁性トナー(2)を得た。トナーの物性及び評価結果を表1及び2に示す。
- [0279] (実施例3) 結着樹脂組成物(A)に代えて、重合体(1)70重量部と重合体(13)30重量部とを有機溶剤に溶解して均一に混合した後に有機溶剤を留去して調製した結着樹脂組成物(B)を用いた以外に、実施例1と同様にして磁性トナー(3)を得た。トナーの物性及び評価結果を表1及び2に示す。
- [0280] ワックスを実施例2で用いた



もの使用した以外は、実施例3と同様に磁性トナー(4)を得た。トナーの物性及び評価結果を表1及び2に示す。

[0281] (実施例5) 結着樹脂組成物(A)に代えて、以下に示す重合性を有機溶剤に溶解して均一な溶液\*

結着樹脂: 重合体(1)  
重合体(3)  
重合体(11)

[0283] トナーの物性及び評価結果を表1及び2に示す。

[0284] (実施例6) 実施例1で結着樹脂組成物(A)の調製に用いた重合体に代えて、以下に示す重合\*

結着樹脂: 重合体(7)  
重合体(11)

[0286] トナーの物性及び評価結果を表1及び2に示す。

[0287] (実施例7) 実施例1で結着樹脂組成物(A)の調製に用いた重合体に代えて、以下に示す重合\*

結着樹脂: 重合体(9)  
重合体(11)

[0289] トナーの物性及び評価結果を表1及び2に示す。

[0290] (実施例8) 実施例1で結着樹脂組成物(A)の調製に用いた重合性に代えて、以下に示す重合\*

結着樹脂: 重合体(1)  
重合体(13)

溶解重合法により製造したスチレン・アクリル酸ブチル共重合体 (Mw=17500, Mw/Mn=2.3, Tg=61.0℃)

[0292] トナーの物性及び評価結果を表1及び2に示す。

[0293] (実施例9) 実施例1で結着樹脂組成物(A)の調製に用いた重合体に代えて、以下に示す重合\*

結着樹脂: 重合体(1)  
重合体(13)

実施例1で用いた溶解重合法により製造したスチレン・アクリル酸ブチル共重合体

実施例8で用いた溶解重合法により製造したスチレン・アクリル酸ブチル共重合体

[0295] トナーの物性及び評価結果を表1及び2に示す。

[0296] (実施例10) 実施例1で結着樹脂組成物(A)の調製に用いた重合体に代えて、以下に示す重合\*

重合体(17)  
重合体(11)

[0298] トナーの物性及び評価結果を表1及び2に示す。

[0299] (実施例11) 実施例1で結着樹脂組成物(A)の調製に用いた重合体に代えて、以下に示す重合

重合体(17)  
重合体(18)

\*とし、減圧下有機溶剤を除去した結着樹脂組成物(C)を用いた以外は実施例4と同様に磁性トナー(5)を得た。

[0282] 40重量部  
30重量部  
30重量部

※体を用いて調製した結着樹脂組成物(D)を用いた以外は実施例4と同様に磁性トナー(6)を得た。

[0285]

70重量部  
30重量部

\*体を用いて調製した結着樹脂組成物(E)を用いた以外は実施例4と同様に磁性トナー(7)を得た。

[0288]

70重量部  
30重量部

\*体を用いて調製した結着樹脂組成物(F)を用いた以外は実施例4と同様に磁性トナー(8)を得た。

[0291]

20重量部  
30重量部

溶解重合法により製造したスチレン・アクリル酸ブチル共重合体 (Mw=17500, Mw/Mn=2.3, Tg=61.0℃)

[0292] トナーの物性及び評価結果を表1及び2に示す。

[0294]

20重量部  
10重量部  
20重量部

実施例1で用いた溶解重合法により製造したスチレン・アクリル酸ブチル共重合体

実施例8で用いた溶解重合法により製造したスチレン・アクリル酸ブチル共重合体

[0295] トナーの物性及び評価結果を表1及び2に示す。

[0297]

74重量部  
30重量部

体を用いて調製した結着樹脂組成物(I)を用いた以外は実施例2と同様に磁性トナーを調製し、磁性トナー(1)を得た。

[0300]

74重量部  
32重量部

[0301] トナーの物性及び評価結果を表1及び2に示す。

[0302] (実施例12) 実施例1で結着樹脂組成物(A)の調製に用いた重合体(1)のかわりに重合体(19)を用いて調製した結着樹脂組成物(1)を用いた以外は、実施例1と同様に磁性トナー(12)を得た。

[0303] トナーの物性及び評価結果を表1及び2に示す。

[0304] (比較例1) 実施例1で結着樹脂組成物(A)の調製に用いた重合体(1)のかわりに重合体(20)を用いて調製した結着樹脂組成物(K)を用いた以外は実施例1と同様に磁性トナー(1)を得た。

[0305] この磁性トナーのレオロジー特性を測定するためにトナーを加熱、溶解し、直径約8mm、高さ3mmの円柱状試料を調製し、常法に従って直径7.9mmのセレイテッド型のパラレルプレート上に固定し、貯蔵特性率及び損失率の温度依存性を測定した。弾性率の温度依存性の測定結果を図4に示す。

[0306] 実施例1と同様に比較用トナー(1)を評価したところ、表1及び2に示す様に明らかに劣るものであった。

[0307] (比較例2) 結着樹脂組成物(A)に代えて、重合体(23)を100重量部用いた以外は実施例2と同様に比較用トナー(2)を得た。トナーの物性及び評価結果を表1及び2に示す。

[0308] (比較例3) 実施例1で結着樹脂組成物(A)の調製に用いた重合体(1)及び懸濁重合法により製造したスチレン・アクリル酸ブチル共重合体(2)に代えて、重合体(22)、70重量部と重合体(21)30重量部を用いて調製した結着樹脂組成物(L)を用いた以外は実施例1と同様に比較用トナー(3)を得た。トナーの物性及び評価結果を表1及び2に示す。

[0309] (比較例4) 実施例1で結着樹脂組成物(A)の調製に用いた重合体(1)及び懸濁重合法により製造したスチレン・アクリル酸ブチル共重合体(2)に代えて、重合体(20)70重量部と重合体(22)30重量部を用いて調製した結着樹脂組成物(M)を用いた以外は実施例1と同様に比較用トナー(4)を得た。トナーの物性及び評価結果を表1及び2に示す。

[0310] 評価方法について以下に説明する。

[0311] 定着性評価 (加熱ローラー表面温度110℃)

加熱ローラーの表面温度110℃で、50g/m<sup>2</sup>、60g/m<sup>2</sup>、80g/m<sup>2</sup>、及び120g/m<sup>2</sup>の各紙厚紙を用いて作成したトナーの未定着画像を定着し、定着画像を50g/cm<sup>2</sup>の荷重をかけたシムポン紙 (100% cleaning paper "daspen (R)" (Ozu paper Co., Ltd

100% cleaning paper "daspen (R)" (Ozu paper Co., Ltd

100% cleaning paper "daspen (R)" (Ozu paper Co., Ltd

100% cleaning paper "daspen (R)" (Ozu paper Co., Ltd

100% cleaning paper "daspen (R)" (Ozu paper Co., Ltd

100% cleaning paper "daspen (R)" (Ozu paper Co., Ltd

100% cleaning paper "daspen (R)" (Ozu paper Co., Ltd

100% cleaning paper "daspen (R)" (Ozu paper Co., Ltd

100% cleaning paper "daspen (R)" (Ozu paper Co., Ltd

100% cleaning paper "daspen (R)" (Ozu paper Co., Ltd

100% cleaning paper "daspen (R)" (Ozu paper Co., Ltd

100% cleaning paper "daspen (R)" (Ozu paper Co., Ltd

100% cleaning paper "daspen (R)" (Ozu paper Co., Ltd

100% cleaning paper "daspen (R)" (Ozu paper Co., Ltd

100% cleaning paper "daspen (R)" (Ozu paper Co., Ltd

d.)で10回繰り返し、繰り返し後の温度低下率を測定した。

[0312] ランク10…温度低下率 1%未満

ランク9…温度低下率 1~5%

ランク8…温度低下率 6~10%

ランク7…温度低下率 11~15%

ランク6…温度低下率 16~20%

ランク5…温度低下率 21~25%

ランク4…温度低下率 26~30%

ランク3…温度低下率 31~35%

ランク2…温度低下率 36~40%

ランク1…温度低下率 41%以上

[0313] 耐オフセット性 (加熱ローラーの表面温度210℃)

加熱ローラーの表面温度210℃で、50g/m<sup>2</sup>及び120g/m<sup>2</sup>の各紙厚紙を用いて作成したトナーの未定着画像を定着し、トナーが加熱ローラー表面にトナーが移行しているかを評価した。

[0314] ランク5…トナーが移行せず

ランク4…ごく微量の量のトナーが移行

ランク3…微量の量のトナーが移行

ランク2…トナーの移行が明瞭

ランク1…紙が加熱ローラーにまきつく

[0315] 耐ブロッカリング試験 (温度50℃, 20日間)

約20gのトナーを100mlのポリカップに入れ、50℃で10日間放置した後、目視で評価した。

[0316] ランク5…変化なし

ランク4…凝集体があるが、すぐにほぐれる

ランク3…ほぐれにくい

ランク2…流動性なし

ランク1…ケーキング

[0317] ベタ屑部最大画像濃度 (エッジ効果のない部分の最大画像濃度)は、Macbeth RD918 (マクベス社製)にて測定した。

[0318] トナーにおけるワックス分散性の評価

トナーを光学顕微鏡に隔光板をとりつけ低倍率 (例えば50~100倍)で観察し、トナー粒子300個当りトナー粒子から遊離しているワックス粒子の存在を示す

ワックスの量を測定した。

[0319]

ランク5…隔光板を通して露点なし

ランク4…1~10個の露点

ランク3…11~20個の露点

ランク2…21~50個の露点

ランク1…51個以上の露点がある。

[0320]

【表1】

試料番号 又は重合体番号	トナーのレオロジー特性				トナーのT <sub>g</sub> とT <sub>g</sub> の差			
	ガラス転移温度 (T <sub>g</sub> : °C)		重合体番号		T <sub>g</sub> の差 (°C)		T <sub>g</sub> の差 (°C)	
	重合体番号	重合体番号	重合体番号	重合体番号	重合体番号	重合体番号	重合体番号	重合体番号
実施例1	重合体番号 (A)	61.5	12200	149000	18200	418000	418000	418000
実施例2	重合体番号 (A)	61.5	12100	147000	18100	413000	413000	413000
実施例3	重合体番号 (B)	58.7	12300	118000	18300	368000	368000	368000
実施例4	重合体番号 (B)	58.3	12400	118000	18300	368000	368000	368000
実施例5	重合体番号 (C)	60.1	13500	133000	20300	409000	409000	409000
実施例6	重合体番号 (C)	57.9	15400	136000	22700	412000	412000	412000
実施例7	重合体番号 (D)	56.5	14900	142000	21800	434000	434000	434000
実施例8	重合体番号 (D)	60.3	11800	148000	17400	448000	448000	448000
実施例9	重合体番号 (E)	59.9	11900	141000	17700	432000	432000	432000
実施例10	重合体番号 (H)	56.8	13900	143000	20800	425000	425000	425000
実施例11	重合体番号 (D)	56.3	14100	148000	21100	430000	430000	430000
実施例12	重合体番号 (D)	56.7	7100	123000	10300	428000	428000	428000
比較例1	重合体番号 (D)	56.8	5500	158000	11800	448000	448000	448000
比較例2	重合体 (23)	58.2	7900	179000	188000	-	-	-
比較例3	重合体番号 (L)	60.7	7400	122000	12800	394000	394000	394000
比較例4	重合体番号 (N)	60.8	8100	125000	11800	394000	394000	394000

【表2】

試料番号	トナーのレオロジー特性				トナーのT <sub>g</sub> とT <sub>g</sub> の差			
	ガラス転移温度 (T <sub>g</sub> : °C)		重合体番号		T <sub>g</sub> の差 (°C)		T <sub>g</sub> の差 (°C)	
	重合体番号	重合体番号	重合体番号	重合体番号	重合体番号	重合体番号	重合体番号	重合体番号
実施例1	60.3	6.3 × 10 <sup>3</sup>	2.2	6.9	90	3.3	134.8	-
実施例2	60.9	6.1 × 10 <sup>3</sup>	2.5	6.0	130	3.1	70.9	133.9
実施例3	61.8	7.2 × 10 <sup>3</sup>	2.5	6.9	115	4.3	134.6	-
実施例4	60.3	6.3 × 10 <sup>3</sup>	2.8	6.6	180	5.1	71.1	134.1
実施例5	61.0	6.1 × 10 <sup>3</sup>	3.5	7.0	80	3.0	70.4	134.0
実施例6	59.4	6.9 × 10 <sup>3</sup>	2.2	6.7	106	4.0	70.9	133.7
実施例7	60.1	6.1 × 10 <sup>3</sup>	2.1	1.6	120	3.7	70.8	134.2
実施例8	60.4	4.5 × 10 <sup>3</sup>	3.0	6.2	170	2.4	133.7	-
実施例9	60.6	4.3 × 10 <sup>3</sup>	2.0	6.4	145	2.5	134.0	-
実施例10	60.8	7.2 × 10 <sup>3</sup>	2.8	7.8	180	5.0	70.3	138.2
実施例11	61.0	5.1 × 10 <sup>3</sup>	2.8	7.8	155	5.2	72.0	135.9
実施例12	60.1	1.4 × 10 <sup>3</sup>	1.7	4.2	240	2.2	71.1	134.3
比較例1	56.7	2.0 × 10 <sup>3</sup>	1.1	2.8	315	1.5	134.1	-
比較例2	60.8	1.8 × 10 <sup>3</sup>	1.4	3.1	290	1.2	134.4	-
比較例3	60.6	1.8 × 10 <sup>3</sup>	1.3	6.8	40	1.0	133.9	-
比較例4	60.1	1.8 × 10 <sup>3</sup>	1.1	2.4	300	1.3	134.2	-

【表3】

【発明の効果】 本発明の静電荷使用トナーは、転写紙の厚みが厚い紙であっても良好な転写性、耐オフセット性、耐ブロッキング性及び多数枚耐久性等に優れているものである。

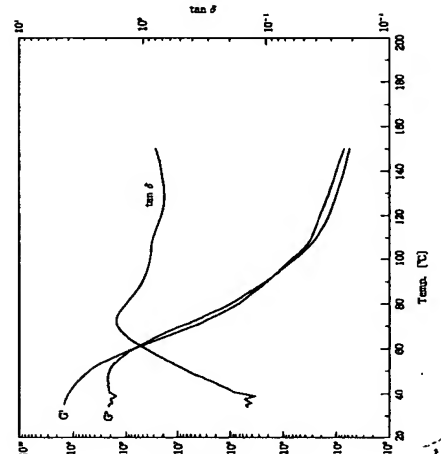
【表4】

【図2】 本発明のトナーが適用し得る画像形成装置の一例を示す説明図である。  
【図3】 図2に示す画像形成装置の現像部の拡大図を示す。  
【図4】 比較用トナーのレオロジー特性を示すグラフである。  
【図5】 本発明の画像形成方法を要約し得る画像形成装置の他の例を示す説明図である。  
【図6】 本発明の画像形成方法を用いた画像形成装置をファクシミリ装置のプリンターに適用する場合のプロット図を示す。  
【図7】 製造例1で製造した重合体 (1) の<sup>1</sup>H-NMRのスペクトルのチャートを示す図である。  
【図8】 比較製造例1で製造した重合体 (20) の<sup>1</sup>H-NMRスペクトルのチャートを示す図である。

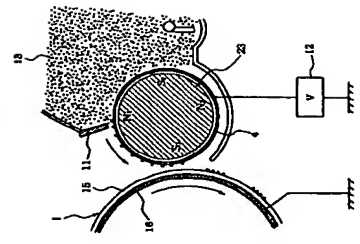
【符号の説明】

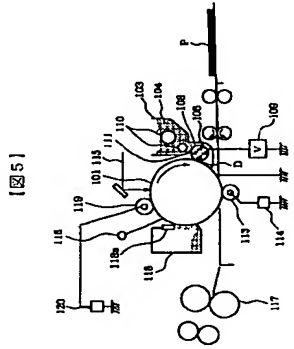
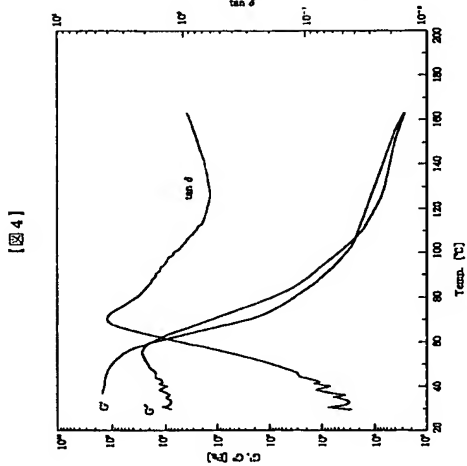
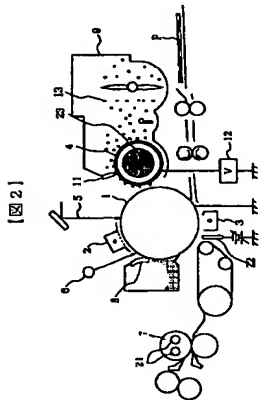
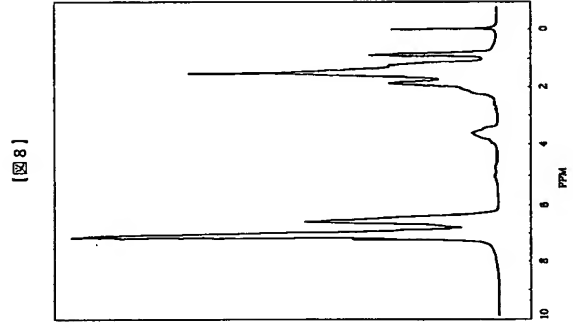
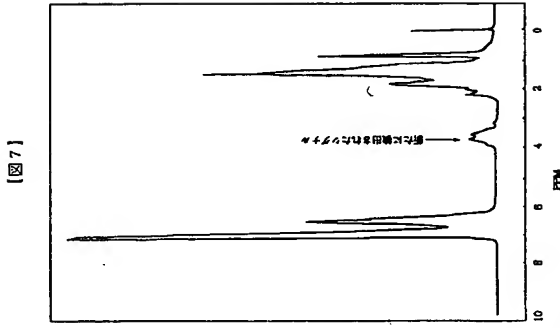
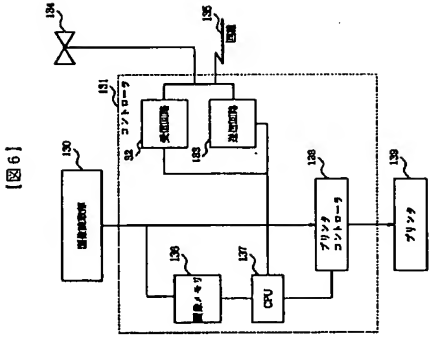
- 1 静電荷保持層
- 2 一次帯電器
- 3 転写帯電器
- 4 現像スリーブ
- 5 露光
- 6 イレース露光
- 7 加熱加圧ローラー定着器
- 8 クリーニングブレード
- 9 現像器
- 10 フォトリソグラフィ装置
- 11 磁性ブレード
- 12 バイアス印加手段
- 13 磁性トナー
- 15 感光層
- 16 導電性基体
- 17 磁性ドラムブレード
- 21 ヒータ
- 22 除電手段
- 23 多極永久磁石
- 101 感光ドラム
- 103 現像剤容器
- 104 一成分系現像剤
- 105 多極永久磁石
- 108 現像スリーブ
- 109 バイアス印加電圧
- 111 磁性現像ブレード
- 113 接触 (ローラー) 転写手段
- 114 電圧印加手段
- 115 露光
- 20 イレース露光
- 116 加熱加圧ローラー定着器
- 118a クリーニングブレード
- 119 接触 (ローラー) 帯電手段
- 120 現像手段
- P 被記録材

【図1】



【図3】





【公報種別】特許法第17条の2の規定による補正の掲載  
 【部門区分】第6部門第2区分  
 【発行日】平成13年9月26日(2001.9.26)

【公報番号】特開平10-171156  
 【公開日】平成10年6月26日(1998.6.26)  
 【年次号】公開特許公報10-1712  
 【出願番号】特開平9-277160  
 【国際特許分類第7版】  
 G03G 9/08  
 9/087

【F1】

G03G 9/08 325  
 334

【手続補正書】

【提出日】平成12年12月14日(2000.12.14)

【手続補正1】

【補正対象番】明細書

【補正対象項目名】特許請求の範囲

【補正方法】変更

【補正内容】

【特許請求の範囲】  
 【請求項1】 結着樹脂、着色剤及びワックスを含有している静電荷像現用トナーにおいて、  
 該トナーは、

(a) 損失弾性率と貯蔵弾性率の比  $(G'/G'')$  が  $\tan \delta$  が1.0となる温度が5〜70℃の温度領域に存在し、かつ、そのときの弾性率が  $1.5 \times 10^8$  Pa以下であり、

(b) 温度40℃における貯蔵弾性率  $(G'_{40})$  と温度50℃における貯蔵弾性率  $(G'_{50})$  の比  $(G'_{40}/G'_{50})$  が1.8〜4.0であり、

(c) 貯蔵弾性率  $(G'_{50})$  と温度60℃における貯蔵弾性率  $(G'_{60})$  との比  $(G'_{50}/G'_{60})$  が3〜2.0であり、

(d) 温度70℃における貯蔵弾性率  $(G'_{70})$  と温度100℃における貯蔵弾性率  $(G'_{100})$  の比  $(G'_{70}/G'_{100})$  が5.0〜2.50であり、

(e) 温度110℃における貯蔵弾性率  $(G'_{110})$  と温度140℃における貯蔵弾性率  $(G'_{140})$  の比  $(G'_{110}/G'_{140})$  が2〜2.0であることを特徴とする静電荷像現用トナー。

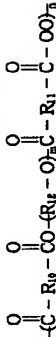
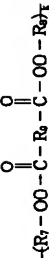
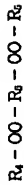
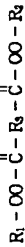
【請求項2】 該トナーは、 $(G'/G'')$  が1.0となる温度が58〜68℃の温度領域に存在し、そのときの弾性率が  $1 \times 10^7$  Pa〜 $1.3 \times 10^8$  Paであることを特徴とする請求項1に記載の静電荷像現用トナー。

1乃至8のいずれかに記載の静電荷像現用トナー。

【請求項11】 該結着樹脂は、芳香族ビニルモノマーユニット及び(メタ)アクリル酸エステルモノマーユニットを有するブロック共重合体を含有していることを特徴とする請求項1乃至10のいずれかに記載の静電荷像現用トナー。

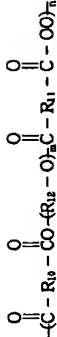
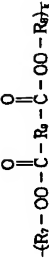
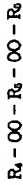
【請求項12】 該ブロック共重合体は、全結着樹脂に対して10重量%以上、該結着樹脂に含有されていることを特徴とする請求項1乃至11のいずれかに記載の静電荷像現用トナー。

【請求項13】 該ブロック共重合体は、芳香族ビニルモノマー及び(メタ)アクリル酸エステルモノマーをバ



(式中、 $R_1, R_2, R_3, R_4, R_5, R_6, R_7, R_8, R_9, R_{10}, R_{11}$ 及び $R_{12}$ は、炭素数2〜30の直鎖、分岐または環状のアルキル基または炭素数6〜20のアリール基を示し、これらは同じであつても相互に異なつてもよい、 $k, n$ は2〜50の整数を表わし、 $m$ は1〜20の整数を表わす。)で示されるラジカル重合開始剤を用いて、重合反応温度を5℃以上、上置エラジカル重合して合成された共重合体を含有していることを特徴とする請求項1乃至13のいずれかに

【外2】



(式中、 $R_1, R_2, R_3, R_4, R_5, R_6, R_7, R_8, R_9, R_{10}, R_{11}$ 及び $R_{12}$ は、炭素数2〜30の直鎖、分岐または環状のアルキル基または炭素数6〜20のアリール基を示し、これらは同じであつても相互に異なつてもよい、 $k, n$ は2〜50の整数を表わし、 $m$ は1〜20の整数を表わす。)で表わされるラジカル重合開始剤を含むモノマー組成物を50〜

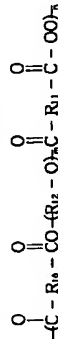
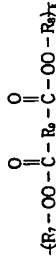
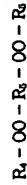
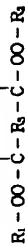
120℃で重合反応を行なう第1の重合反応工程：  
 (i) (メタ)アクリル酸エステルモノマー単独または芳香族ビニルモノマーと(メタ)アクリル酸エステルモノマーを重量比で1:20〜1:1で混合したモノマー一度化合物を再度添加して第1の重合反応よりも5℃以上高い温度で重合反応を行なう第2の重合反応工程；を有する少なくとも2段階の異なる温度で重合反応する工程

ーオキサイド基を分子内に2個以上有し、各々のパーオキサイド基の開裂反応が超える10時間半減温度の差が5℃以上であるラジカル重合開始剤を用いて、重合反応温度を5℃以上置えてラジカル重合に合成されたものであることを特徴とする請求項1乃至12のいずれかに記載の静電荷像現用トナー。

【請求項14】 結着樹脂は、芳香族ビニルモノマー及び(メタ)アクリル酸エステルモノマーを下記化学式(1)、(2)、(3)又は(4)【外1】

を結成合成された共重合体を含有していることを特徴とする請求項1乃至1.3のいずれかに記載の静電荷像現像用トナー。

【請求項1.6】 該結着樹脂は、(i) (メタ) アクリル酸エステルモノマー単位または芳香族ビニルモノマー単位



(式中、 $R_1, R_2, R_3, R_4, R_5, R_6, R_7, R_8, R_9, R_{10}, R_{11}$  及び  $R_{12}$  は、炭素数2～3.0の直鎖、分岐または環状のアルキル基または炭素数6～2.0のアリール基を示し、これらは同じであつても相互に異なつていてもよい、 $k, n$  は2～5.0の整数を被わし、 $m$  は1～2.0の整数を被わす。) で表わされるラジカル重合開始剤を含むモノマー組成物を50～120℃で重合反応する工程；

【請求項1.7】 芳香族ビニルモノマー単位または芳香族ビニルモノマー及び(メタ) アクリル酸エステルモノマーを重量比で2.0:1～1:1で混合したモノマー混合物を再度添加して温度55℃以上で重合反応する工程；からなる少なくとも2段階の異なる温度で重合反応する工程を経て合成された共重合体を含有していることを特徴とする請求項1乃至1.3のいずれかに記載の静電荷像現像用トナー。

【請求項1.8】 該結着樹脂は、2, 500～50, 000の数平均分子量(Mn) 及び10, 000～1, 500, 000の重量平均分子量(Mw) を有していることを特徴とする請求項1乃至1.6のいずれかに記載の静電荷像現像用トナー。

【請求項1.9】 該トナーは、該トナーのTHF可溶成分のGPCによる分子重量分布において、分子重量12, 000～40, 000の領域及び分子重量50, 000～1, 200, 000の領域にそれぞれピークを有していることを特徴とする請求項1乃至1.7のいずれかに記載の静電荷像現像用トナー。

【請求項2.1】 該トナーは、比(  $G'/G'$  ) が1.0となる温度が58～68℃の温度領域に存在し、そのときの弾性率が  $1 \times 10^7 \text{ Pa} \sim 1.3 \times 10^8 \text{ Pa}$  であることを特徴とする請求項2.0に記載の画像形成方法。

【請求項2.2】 該トナーは、比(  $G'/G'$  ) が1.0となる温度が59～65℃の温度領域に存在し、その

と(メタ) アクリル酸エステルモノマーを重量比で1:2.0～1:1で混合したモノマー混合物と、下記化学式(1)、(2)、(3)、又は(4)

【外3】

(1)

(2)

(3)

(4)

【請求項2.0】 静電潜像保持体に保持されている静電潜像をトナーにより現像し、トナー画像を形成する現像工程。

該トナー画像を記録材に転写する転写工程及び該記録材に転写されたトナー画像を加熱定着手段により該記録材に加熱定着する定着工程、を有する画像形成方法において、

該トナーは、結着樹脂、着色剤及びワックスを含有している。

該トナーは、

(a) 損失弾性率と貯蔵弾性率の比(  $G''/G'$  )  $= \tan \delta$  が1.0となる温度が55～70℃の温度領域に存在し、かつ、そのときの弾性率が  $1.5 \times 10^8 \text{ Pa}$  以下であり、

(b) 温度40℃における貯蔵弾性率(  $G'$  ) の比(  $G'/G'$  ) が50℃における貯蔵弾性率(  $G'$  ) の比(  $G'/G'$  ) が1.8～4.0であり、

(c) 貯蔵弾性率(  $G'$  ) 及び温度60℃における貯蔵弾性率(  $G'$  ) の比(  $G'/G'$  ) が3～20であり、

(d) 温度70℃における貯蔵弾性率(  $G'$  ) と温度100℃における貯蔵弾性率(  $G'$  ) の比(  $G'/G'$  ) が50～250であり、

(e) 温度110℃における貯蔵弾性率(  $G'$  ) と温度140℃における貯蔵弾性率(  $G'$  ) の比(  $G'/G'$  ) が2～20であることを特徴とする画像形成方法。

【請求項2.1】 該トナーは、比(  $G'/G'$  ) が1.0となる温度が58～68℃の温度領域に存在し、そのときの弾性率が  $1 \times 10^7 \text{ Pa} \sim 1.3 \times 10^8 \text{ Pa}$  であることを特徴とする請求項2.0に記載の画像形成方法。

【請求項2.2】 該トナーは、比(  $G'/G'$  ) が1.0となる温度が59～65℃の温度領域に存在し、その

ときの弾性率が  $3 \times 10^7 \text{ Pa} \sim 1.0 \times 10^8 \text{ Pa}$  であることを特徴とする請求項2.0に記載の画像形成方法。

【請求項2.3】 該トナーは、貯蔵弾性率(  $G'$  ) と貯蔵弾性率(  $G'$  ) の比(  $G'/G'$  ) が2.0～3.5であることを特徴とする請求項2.0乃至2.2のいずれかに記載の画像形成方法。

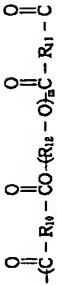
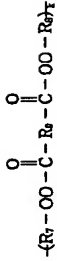
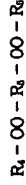
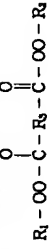
【請求項2.4】 該トナーは、貯蔵弾性率(  $G'$  ) と貯蔵弾性率(  $G'$  ) の比(  $G'/G'$  ) が4～15であることを特徴とする請求項2.0乃至2.3のいずれかに記載の画像形成方法。

【請求項2.5】 該トナーは、貯蔵弾性率(  $G'$  ) と貯蔵弾性率(  $G'$  ) の比(  $G'/G'$  ) が5～10であることを特徴とする請求項2.0乃至2.3のいずれかに記載の画像形成方法。

【請求項2.6】 該トナーは、貯蔵弾性率(  $G'$  ) と貯蔵弾性率(  $G'$  ) の比(  $G'/G'$  ) が60～240であることを特徴とする請求項2.0乃至2.5のいずれかに記載の画像形成方法。

【請求項2.7】 該トナーは、貯蔵弾性率(  $G'$  ) と貯蔵弾性率(  $G'$  ) の比(  $G'/G'$  ) が70～220であることを特徴とする請求項2.0乃至2.5のいずれかに記載の画像形成方法。

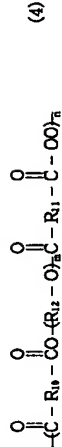
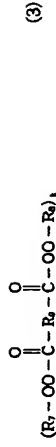
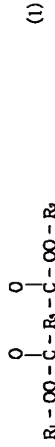
【請求項2.8】 該トナーは、貯蔵弾性率(  $G'$  ) と貯蔵弾性率(  $G'$  ) の比(  $G'/G'$  ) が2.5～18であることを特徴とする請求項2.0乃至2.7のいずれかに記載の画像形成方法。



に記載の画像形成方法。

【請求項3.4】 該結着樹脂は、(i) 芳香族ビニルモノマー単位または芳香族ビニルモノマーと(メタ) アクリル酸エステルモノマーを重量比で2.0:1～1:1で混合したモノマー混合物と、下記化学式(1)、(2)、(3)、又は(4)

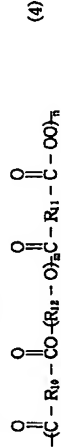
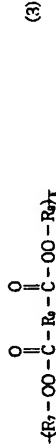
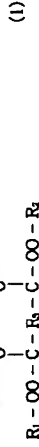
【外5】



〔式中、 $R_1 \cdot R_2 \cdot R_3 \cdot R_4 \cdot R_5 \cdot R_6 \cdot R_7 \cdot R_8 \cdot R_9 \cdot R_{10} \cdot R_{11}$ 及び $R_{12}$ は、炭素数2～3.0の直鎖、分岐または環状のアルキル基または炭素数6～2.0のアール基を示し、これらは同じであっても相互に異なっているもよ、 $k, n$ は2～5.0の整数を表わし、 $m$ は1～2.0の整数を表わす。〕で表わされるラジカル重合開始剤を含むモノマー組成物を50～120℃で重合反応を行なう第1の重合反応工程；

(i) (メタ) アクリル酸エステルモノマー単位または芳香族ビニルモノマー単位と (メタ) アクリル酸エステルモノマーと (メタ) アクリル酸エステルモノマーを重量比で1:2.0～1:1で混合したモノマー組成物を再度添加して第1の重合反応よりも5℃以上高い温度で重合反応を行なう第2の重合反応工程；を有する少なくとも2段階の異なる温度で重合反応する工程を経て合成された共重合体を含有していることを特徴とする請求項2乃至3.2のいずれかに記載の画像形成方法。

〔請求項3.5〕 該結着樹脂は、(i) (メタ) アクリル酸エステルモノマー単位または芳香族ビニルモノマーと (メタ) アクリル酸エステルモノマーを重量比で1:2.0～1:1で混合したモノマー組成物と、下記化学式(1)、(2)、(3)、又は(4)〔外6〕



〔式中、 $R_1 \cdot R_2 \cdot R_3 \cdot R_4 \cdot R_5 \cdot R_6 \cdot R_7 \cdot R_8 \cdot R_9 \cdot R_{10} \cdot R_{11}$ 及び $R_{12}$ は、炭素数2～3.0の直鎖、分岐または環状のアルキル基または炭素数6～2.0のアール基を示し、これらは同じであっても相互に異なっているもよ、 $k, n$ は2～5.0の整数を表わし、 $m$ は1～2.0の整数を表わす。〕で表わされるラジカル重合開始剤を含むモノマー組成物を50～120℃で重合反応する工程；

(i) 芳香族ビニルモノマー単位または芳香族ビニルモノマーと (メタ) アクリル酸エステルモノマーを重量比で2.0:1～1:1で混合したモノマー組成物を再度添加して温度55℃以上で重合反応する工程；からなる少なくとも2段階の異なる温度で重合反応する工程を経て合成された共重合体を含有していることを特徴とする請求項2.0乃至3.2のいずれかに記載の画像形成方法。

〔請求項3.8〕 該トナーは、該トナーのTHF可溶分のGPCによる分子重量分布において、分子重量45,000以下の低分子量領域の面積(L)と分子重量45,000を超える高分子重量領域の面積(H)との比が下記関係(L):(H)=1:9～9:5～0.5を満足することを特徴とする請求項2.0乃至3.7のいずれかに記載の画像形成方法。

れに記載の画像形成方法。

〔請求項3.9〕 該静電潜像保持体は、電子写真用感光体であることを特徴とする請求項2.0乃至3.8のいずれかに記載の画像形成方法。

〔請求項4.0〕 該加熱定着手段は、加熱ローラー及び加圧ローラーを有する加熱加圧ローラー定着装置であることを特徴とする請求項2.1乃至3.9のいずれかに記載の画像形成方法。

〔手続補正2〕

【補正対象事項名】 明細書

【補正対象項目名】 0027

【補正方法】 変更

【補正内容】

〔0027〕 本発明は、結着樹脂、着色剤及びワックスを含有している静電潜像用トナーにおいて、該トナーは、(a) 損失弾性率と貯蔵弾性率の比 ( $G''/G'$ )  
 $= \tan \delta$  が1.0となる温度が55～70℃の温度領域に存在し、かつ、そのときの弾性率が1.5×10<sup>8</sup> Pa以下であり、(b) 温度40℃における貯蔵弾性率 ( $G'$ ) が1.8～4.0であり、(c) 貯蔵弾性率 ( $G'$ ) の比 ( $G'/G'$ ) が1.8～4.0であり、(d) 温度70℃における貯蔵弾性率 ( $G'$ ) が3～2.0であり、(e) 温度110℃における貯蔵弾性率 ( $G'$ ) が1.8～4.0であり、(f) 温度140℃における貯蔵弾性率 ( $G'$ ) が2～2.0であることを特徴とする。

〔手続補正3〕

【補正対象事項名】 明細書

【補正対象項目名】 0028

【補正方法】 変更

【補正内容】

〔0028〕 さらに本発明は、静電潜像保持体に保持さ

れている静電潜像をトナーにより現像し、トナー画像を形成する現像工程、該トナー画像を記録材に転写する転写工程及び該記録材に転写されたトナー画像を加熱定着手段により該記録材に加熱定着する定着工程、着色剤画像形成方法において、該トナーは、結着樹脂、着色剤及びワックスを含有しており、該トナーは、(a) 損失弾性率と貯蔵弾性率の比 ( $G''/G' = \tan \delta$ ) が1.0となる温度が5～70℃の温度領域に存在し、かつ、そのときの弾性率が1.5×10<sup>8</sup> Pa以下であり、(b) 温度40℃における貯蔵弾性率 ( $G'$ ) が1.8～4.0であり、(c) 貯蔵弾性率 ( $G'$ ) の比 ( $G'/G'$ ) が1.8～4.0であり、(d) 温度70℃における貯蔵弾性率 ( $G'$ ) が3～2.0であり、(e) 温度110℃における貯蔵弾性率 ( $G'$ ) が1.8～4.0であり、(f) 温度140℃における貯蔵弾性率 ( $G'$ ) が2～2.0であることを特徴とする。

〔手続補正4〕

【補正対象事項名】 明細書

【補正対象項目名】 0031

【補正方法】 削除

〔手続補正5〕

【補正対象事項名】 明細書

【補正対象項目名】 0059

【補正方法】 変更

【補正内容】

〔0059〕 本発明において、 $G'/G'$  は1.8～4.0であることが良く、好ましくは2.0～3.5であることが良く、 $G'/G'$  が1.5未満となる場合には安定した定着性を示すトナーが得られず、 $G'/G'$  が5.0を超える場合にはトナーの保存性が損われる場合があり好ましくない。